

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-509591

(43) 公表日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	
A 6 1 L 15/60		9164-4C	A 6 1 F 13/18	3 0 7 A
A 6 1 F 5/44		7108-4C	5/44	H
13/46		7019-4C	A 6 1 L 15/00	
A 6 1 L 15/00		9538-4D	B 0 1 J 20/26	H
B 0 1 J 20/26		9268-4F	C 0 8 J 3/12	C E R Z
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 59 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-521808
(86) (22) 出願日 平成7年(1995)2月1日
(85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)8月15日
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 5 / 0 1 0 6 1
(87) 国際公開番号 W O 9 5 / 2 2 3 5 6
(87) 国際公開日 平成7年(1995)8月24日
(31) 優先権主張番号 0 8 / 1 9 7 , 9 1 3
(32) 優先日 1994年2月17日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 0 8 / 2 2 4 , 4 5 3
(32) 優先日 1994年4月7日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、
ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、
ブラザ (番地なし)
(72) 発明者 ワン、リン
兵庫県神戸市東灘区田中町5-5-6-
202
(72) 発明者 レザイ、イブラヒム
兵庫県神戸市東灘区本山北町3-8-2、
ファミリー、グラン、オカモト、202号
(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された吸収特性を有する吸収性材料およびその製造方法

(57) 【要約】

(1) 水に不溶で、水に対して膨潤性の重合体を含んでなる複数の吸収性ゲル形成粒子、および(2) 尿の中に含まれる少なくとも1種の成分と反応し得る吸収性改良重合体の混合物を含んでなる吸収性材料。該混合物は、(i) 有機溶剤、水および吸収性改良重合体を含み、有機溶剤と水の重量比が少なくとも50:50である溶液を複数の吸収性ゲル形成粒子上に塗布し、(ii) 塗布した吸収性ゲル形成粒子から前記有機溶剤および水の一部を除去することにより製造される。吸収性材料に尿を塗布すると、吸収性ゲル形成粒子が吸収性改良重合体を通して自然に結合する。吸収性材料は、膨潤後に、(1) 液体透過性、(2) 気孔率、(3) 湿潤一体性および(4) 外部の力にさらされた時の回復特性、の様な少なくとも1種の改良された吸収性を有する。

【特許請求の範囲】

1. (1) 水に不溶で、水に対して膨潤性の重合体を含んでなる複数の吸収性ゲル形成粒子、および(2)尿の中に含まれる少なくとも1種の成分と反応し得る吸収性改良重合体の混合物を含んでなる、改良された吸収性を有する吸収性材料であって、前記混合物が、(i)有機溶剤、好ましくは極性有機溶剤、水および前記吸収性改良重合体を含み、前記有機溶剤と前記水の重量比が少なくとも50:50、好ましくは70:30~98:2、である溶液を前記複数の吸収性ゲル形成粒子上に塗布し、(ii)塗布したこの吸収性ゲル形成粒子から前記有機溶剤および水の一部を除去することにより製造されることを特徴とする、吸収性材料。
2. 前記吸収性改良重合体が陽イオン系重合体、好ましくはポリアミンまたはポリイミン材料であることを特徴とする、請求項1に記載の吸収性材料。
3. 前記尿の中に含まれる少なくとも1種の成分が、少なくとも2イオン性電荷数を有する陰イオンであり、前記陽イオン系重合体が尿中の前記陰イオンとの反応性を有し、前記陰イオンが好ましくはリン酸塩イオン、硫酸塩イオン、または炭酸塩イオンであり、前記陽イオン系重合体が尿中の前記リン酸塩イオン、硫酸塩イオン、または炭酸塩イオンとの反応性を有することを特徴とする、請求項2に記載の吸収性材料。
4. 前記ポリアミンが、(a)第1級アミン基を有する重合体、(b)第2級アミン基を有する重合体、(c)第3級アミン基を有する重合体、および(d)それらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項2または3に記載の吸収性材料。
5. 前記極性有機溶剤が、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、およびヘキシルメチルリン酸トリアミド(HMP T)からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1~4のいずれか1項に記載の吸収性材料。
6. 前記吸収性材料が尿の吸収により膨潤し、予め決められた荷重の下で膨潤した吸収性材料の予め決められた層に形成された時に、前記膨潤した吸収性ゲ

ル形成粒子の層が、ゲルかさ密度（GBD）試験で 0.95 g/cm^3 未満のGBD値、塩水流れ誘導性（SFC）試験で少なくとも $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ のSFC値、ボール破裂強度（BBS）試験で少なくとも30gfのBBS値、および圧縮回復（CR）試験で少なくとも15%のCR値を有することを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の吸収性材料。

7. (a) 液体透過性のトップシート、(b) 液体に対して不透過性のバックシート、および(c) トップシートとバックシートの間に配置された吸収性コアを含んでなる吸収性製品であって、前記吸収性コアが、請求項1～6のいずれか1項に記載の少なくとも1種の吸収性材料を、好ましくは前記吸収性コア中に約60～100重量%の濃度で含んでなることを特徴とする吸収性製品。

8. 改良された吸収性を有する吸収性材料の製造方法であって、
 (1) 有機溶剤、好ましくは極性有機溶剤、水、および尿の中に含まれる少なくとも1種の成分と反応し得る吸収性改良重合体、好ましくは陽イオン系重合体、を含み、前記有機溶剤と前記水の重量比が少なくとも50：50、好ましくは70：30～98：2、である溶液を調製する工程、
 (2) ある量の前記溶液を、水に不溶で、水に対して膨潤性の重合体を含んでなる複数の吸収性ゲル形成粒子の上に塗布する工程、および
 (3) 前記塗布した吸収性ゲル形成粒子から前記有機溶剤および水の一部を除去する工程
 を含んでなることを特徴とする方法。

9. 前記尿の中に含まれる少なくとも1種の成分が、少なくとも2イオン性電荷数を有する陰イオンであり、前記陽イオン系重合体が尿中の前記陰イオンとの反応性を有し、前記陰イオンが好ましくはリン酸塩イオン、硫酸塩イオン、または炭酸塩イオンであり、前記陽イオン系重合体が尿中の前記リン酸塩イオン、硫酸塩イオン、または炭酸塩イオンとの反応性を有することを特徴とする、請求項8に記載の方法。

10. 前記陽イオン系重合体がポリアミンまたはポリイミン材料であり、前記ポリアミンが、好ましくは(a) 第1級アミン基を有する重合体、(b) 第2

級アミン基を有する重合体、(c) 第3級アミン基を有する重合体、および(d) それらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項8または9に記載の方法。

11. 前記極性有機溶剤が、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、およびヘキシルメチルリン酸トリアミド(HMP T) からなる群から選択されることを特徴とする、請求項8~10のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

改良された吸収特性を有する吸収性材料およびその製造方法

発明の分野

本発明は、水または体液の様な液体と接触した時に膨潤し、これら液体を吸収する吸収性材料に関する。より詳しくは、本発明は、膨潤後に少なくとも一つの改良された吸収特性を有する吸収性材料に関する。本発明は特に、おむつ、成人用失禁パッド、衛生ナプキン等の吸収性製品に適用される。

発明の背景

水に不溶で、水に対して膨潤し得る、ヒドロゲル形成性の吸収性重合体は、大量の液体、例えば水、体液（例えば尿、血液、月経液）、工業的に生じる液体、および家庭で生じる液体、を吸収することができ、さらにその様な吸収した液体を通常の圧力下で保持することができる。その様な重合体材料は、それらの吸収特性により、使い捨ておむつ、成人用失禁パッドおよびブリーフの様な吸収性製品、および衛生ナプキンの様な月経用製品に特に効果的に使用できる。

その様な吸収性製品に使用する吸収性の高い部材を開発することは、商業的に非常に重要である。その様な製品に強く望まれる特性は、薄さである。例えば、薄いおむつは着用する際にかさ張らず、衣類の下に良く適合し、あまり気にならない。包装もより小型になり、おむつの持運びや貯蔵が容易になる。包装が小型であれば、おむつ単位あたりの備蓄に必要な棚の空間が少なくなり、製造業者や流通業者の流通コストも低くなる。

より薄い、おむつの様な吸収製品を提供する能力は、大量の放出された体液、特に尿、を捕捉し、貯蔵できる比較的薄い吸収性コアまたは構造を開発する能力にかかっている。これに関して、「ヒドロゲル」、「超吸収性」または「ヒドロ

コロイド」材料と呼ばれることが多い、ある種の吸収性重合体の使用が特に重要である。例えば、その様な吸収性重合体（以下、「ヒドロゲルを形成する吸収性重合体」と呼ぶ）の吸収性製品における使用を開示している米国特許第3,699,103号（Harperら）、1972年6月13日発行、および米国特許第3,770,731号（Harmon）、1972年6月20日発行、を参照。事実、薄いお

むつが開発されたのは、これらのヒドロゲルを形成する吸収性重合体の、一般的に繊維状マトリックスとの組合せで使用した場合に、放出された大量の体液を吸収できるという利点を活かした薄い吸収性コアを使用した結果に他ならない。例えば、薄い、小型の、かさ張らないおむつを作るのに有用な、繊維状マトリックスおよびヒドロゲルを形成する吸収性重合体を含んでなる二重層コア構造を開示している、米国特許第4,673,402号(Weismanら)、1987年6月16日発行、および米国特許第4,935,022号(Lashら)、1990年6月19日発行、を参照。

これまで、先行技術の吸収性構造は、比較的少量(例えば約50重量%未満)のこれらのヒドロゲルを形成する吸収性重合体を含んでなる。例えば、米国特許第4,834,735号(Alemanýら)、1989年5月30日発行(好ましくは繊維状マトリックス中に約9~約50%のヒドロゲルを形成する吸収性重合体)、を参照。これには幾つかの理由がある。先行技術の吸収性構造に使用されているヒドロゲルを形成する吸収性重合体は、特に「噴出」状態において、体液を急速に吸収できるだけの吸収速度を一般的に有していない。そのために、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体により吸収されるまで、放出された液体を保持するための一時的な貯蔵部として作用する繊維、一般的に木材パルプ繊維、を含む必要があった。

より重要なのは、公知のヒドロゲルを形成する吸収性重合体の多くが、吸収性製品に高濃度で使用した場合に、ゲルブロッキングを起こしていることである。

「ゲルブロッキング」は、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体が濡れ、吸収性構造の他の区域に液体が移動するのを阻止するために粒子が膨潤する時に起こる。したがって、吸収性部材のこれらの他の区域の湿潤は、非常にゆっくりした拡散過程により起こる。つまり、吸収性構造による液体の獲得は、特に噴出状態では、液体が放出される速度よりもはるかに遅い。吸収性製品からの漏れは、吸収性部材中のヒドロゲルを形成する吸収性重合体の粒子が完全に飽和するよりもはるかに前、または液体が拡散し、または「ブロッキング」粒子を通過して吸収性部材の残りの部分に達する前に起こり得る。ヒドロゲルを形成する吸収性重合体の

粒子が十分なゲル強度を有しておらず、粒子が吸収した液体で膨潤した時に応力下で変形する、または広がる場合、ゲルブロッキングは特に急を要する問題である。米国特許第4,834,735号(Alemanýら)、1989年5月30日発行、参照。

ゲルブロッキング現象は、一般的に繊維状マトリックスの使用を必要としており、その中にヒドロゲルを形成する吸収性重合体の粒子を分散させる。この繊維状マトリックスは、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体の粒子を互いに分離した状態に保持する。この繊維状マトリックスは、最初の液体放出点から遠く離れた区域にあるヒドロゲルを形成する吸収性重合体に液体を搬送するための毛細管構造をも与える。例えば、米国特許第4,834,735号(Alemanýら)、1989年5月30日発行、参照。しかし、ゲルブロッキングを最少に抑える、または避けるためにヒドロゲルを形成する吸収性重合体を繊維状マトリックス中に比較的低い濃度で分散させると、薄い吸収性構造の全体的な液体貯蔵容量が下がる。これらのヒドロゲルを形成する吸収性重合体を低濃度で使用すると、これらの材料の実際的な利点、すなわち一定体積あたり大量の体液を吸収する能力、がある程度制限される。

一般的に、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体のゲル強度を増加することにより、ゲルブロッキングを減少させることができる。ゲル強度は、これらの重合体から形成されたヒドロゲルの、使用応力下における変形または「流れ」傾向に関連する。形成されたヒドロゲルが変形して吸収性構造または製品中の毛細管空隙を許容できない程度に充填し、それによって構造／製品の吸収容量ならびに構造／製品を通る液体の流通を阻害しない様なゲル強度が必要である。高いゲル強度は一般的に架橋により得られる。架橋により、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体の表面の、変形に対する耐性が強化されると考えられる。しかし、架橋は、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体の吸収容量に大きな影響を及ぼす。一般的に、吸収容量または「ゲル容積」と架橋の程度は逆比例の関係にある。すなわち、架橋程度が高いと、ゲル強度は高くなるが、ゲル容積が小さくなる。ゲル容積は、一定量のヒドロゲルを形成する吸収性重合体が吸収できる水または体液の量の尺

度である。吸収性製品の使用中に、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体が大量の水性体液を吸収できるためには、ゲル容積は十分に高い必要がある。

もう一つの考慮すべき重要なファクターは、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体の液体透過性である。体液の存在下で膨潤により形成されるゲル層の透過性または流れ誘導性は、これらの吸収性重合体が、局所的な、または全体的な区域における高濃度における吸収性コアまたは部材に使用される場合、極めて重要であることが分かっている。吸収性重合体の液体透過性または流れ誘導性が不足していると、形成されるゲル層の、体液を獲得し、分配する能力に直接影響することに注意すべきである。

ヒドロゲルを形成する吸収性重合体のさらに別の重要なファクターは、その中に存在する抽出可能な重合体材料の量である。米国特許第4,654,039号 (Brandtら)、1987年3月31日発行 (1988年4月19日にRe. 32,649として再発行) 参照。多くのヒドロゲルを形成する吸収性重合体は大量の抽出可能な重合体材料を含んでいる。この抽出可能な重合体材料は、体液 (例え

ば尿) がヒドロゲルを形成する吸収性重合体と接触している間に、形成されたヒドロゲルからその様な体液により浸出される。その様な抽出された重合体材料は、体液の化学的特性 (例えば浸透性) および物理的特性 (例えば粘度) の両方を、液体の吸収が遅くなり、ヒドロゲルにより保持され難くなる程度に変化させることがあると考えられている。この重合体で汚染された液体は、吸収性部材を通じて搬送される効率も悪い。その様な状況により、体液が吸収性製品から早期に漏れることがある。そのため、抽出可能な重合体材料の量が少ないヒドロゲルを形成する吸収性重合体を使用するのが望ましい。

薄い吸収性製品において高濃度のヒドロゲルを形成する吸収性重合体の利点を十分に活かすために考慮しなければならないもう一つの重要なファクターは、吸収性部材の、これらの重合体を含んでなる区域の湿潤一体性である。「良好な湿潤一体性」とは、吸収性部材における、高濃度のヒドロゲルを形成する吸収性重合体を有する区域が、部分的に濡れた、および／または濡れた状態で、十分な一

体性を有し、体液の存在下で膨潤後に形成されたヒドロゲルの物理的な連続性が、通常の使用条件にさらされても、著しく損なわれない、または変化しないことを意味する。通常使用の際、吸収性製品の吸収性コアは一般的に、様々な強度および方向の引張りおよび捩じり力にさらされる。これらの引張りおよび捩じり力には、又の区域における飛び跳ね、吸収性製品を着用している人が歩く、しゃがむ、屈む時などの伸ばす力および捻る力がある。湿潤一体性が不十分である場合、これらの引張りおよび捩じり力によりヒドロゲルの物理的連続性が著しく変化および／または崩壊することがある。その様な変化は、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体の有利な液体分配特性（透過性／流れ誘導性）を最少に抑える、または完全に無駄にすることがある。その様な変化および／または崩壊により、ゲルが移動し、吸収性製品の表面に露出し、いわゆる「ゲルーオンスキン」の問題が生じることもある。

薄い吸収性製品に使用されるヒドロゲルを形成する吸収性重合体のさらに別の重要なファクターは、使用後の製品に触り、取り扱う際の、ゼリー状の／どろどろした感触である。ヒドロゲルを形成する吸収性重合体がある区域に高濃度で分散している場合、体液の吸収により形成される膨潤ゲルは、粒子が移動し得るゲル層であり、そのゲル層は、使用後に吸収性製品を取り扱う際の圧迫、圧搾、等の力にさらされた時に壊れる。これが、高濃度のヒドロゲルを形成する吸収性重合体を含む吸収性製品が使用者または消費者に、外側から触った時または取り扱う時に「湿った／どろどろした」感触を与える理由である。

そこで、本発明の目的は、必要な吸収容量を維持しながら、吸収性製品中で引き起こされるゲルブロッキング現象を阻止することである。

本発明の別の目的は、吸収性製品から膨潤した吸収性材料が漏れ出すのを防止することである。

本発明のさらに別の目的は、使用後の吸収性製品のゼリー状の／どろどろした感触を改良することである。

本発明のさらに別の目的は、薄い吸収性製品を提供することである。

本発明のさらに別の目的は、おむつ、衛生ナプキン、タンポン、等の薄い吸収

性製品を提供することである。

発明の概要

簡潔に言うと、本発明は吸収性材料に関する。本発明の一特徴において、吸収性材料は、(1) 水に不溶で、水に対して膨潤性の重合体を含んでなる複数の吸収性ゲル形成粒子、および(2) 尿の中に含まれる少なくとも1種の成分と反応し得る、吸収性改良重合体の混合物を含んでなり、この混合物は、(i) 有機溶剤、水および吸収性改良重合体を含み、有機溶剤と水の重量比が少なくとも50:50である溶液を複数の吸収性ゲル形成粒子上に塗布し、(ii) 塗布した吸収性ゲル形成粒子から有機溶剤および水の一部を除去することにより調製される。

本発明はさらに、吸収性製品に関する。本発明の別の特徴において、吸収性製品は、(a) 液体透過性のトップシート、(b) 液体に対して不透過性のバックシート、および(c) トップシートとバックシートの間に配置された吸収性コアを含んでなり、吸収性コアが上記の吸収性材料を含んでなる。

本発明はさらに、吸収性材料の製造方法に関する。本発明のさらに別の特徴において、吸収性材料の製造方法は、(1) 有機溶剤、水、および尿の中に含まれる少なくとも1種の成分と反応し得る吸収性改良重合体を含み、有機溶剤と水の重量比が少なくとも50:50である溶液を調製する工程、(2) ある量の該溶液を、水に不溶で、水に対して膨潤性の重合体を含んでなる複数の吸収性ゲル形成粒子の上に塗布する工程、および(3) 塗布したこの吸収性ゲル形成粒子から有機溶剤および水の一部を除去する工程を含んでなる。

図面の簡単な説明

図1は、吸収性材料のゲルかさ密度(GBD)値を測定するための装置を図式的に示す図である。

図2は、吸収性材料の塩水流れ誘導性(SFC)値を測定するための装置を図式的に示す図である。

図3は、図2に示すピストン／シリンダー機構の拡大断面図である。

図4は、図3に示すピストン／シリンダー機構の、ピストンヘッド底部の平面図である。

図5は、吸収性材料のボール破裂強度（BBS）値を測定するための装置を図式的に示す図である。

図6は、膨潤した吸収性材料の予め決められた層を調製するための装置を図式的に示す図である。

図7は、吸収性材料の圧縮回復（CR）値を測定するための装置を図式的に示す図である。

図8は、CR試験における圧縮／回復荷重と圧縮深度の関係を示すグラフである。

図9は、CR試験における圧縮／回復荷重と圧縮深度の関係の一例を示すグラフである。

図10は、CR試験における圧縮／回復荷重と圧縮深度の関係の比較例を示すグラフである。

発明の詳細な説明

A. 定義

ここで使用する用語「体液」は、尿、血液、月経および膣分泌液を含む。

ここで使用する用語「吸収性コア」は、吸収性製品の、体液の獲得（吸収）、輸送、分配および貯蔵を含む、製品の液体処理特性を主として行なう構成部品を意味する。吸収性コア自体は、一般的に吸収性製品のトップシートまたはバックシートを含まない。

ここで使用する用語「吸収性部材」は、一般的に吸収性コアの、1種以上の液体処理特性、例えば液体獲得（吸収）、液体分配、液体輸送、液体貯蔵、等、を与える構成部品を意味する。吸収性部材は吸収性コア全体または吸収性コアの一部を構成することができる、すなわち吸収性コアは1個以上の吸収性部材を含んでなることができる。

ここで使用する用語「区域」は、吸収性部材の部分または一区画を意味する。

ここで使用する用語「層」は、主要寸法がX-Y、すなわちその長さおよび幅である吸収性部材を意味するが、層には厚さがあることに注意すべきである。

B. 本発明の吸収性材料

本発明の吸収性材料は、大量の液体、例えば水、体液、工業的に生じる液体、および家庭で生じる液体、を吸収することができ、その様な液体を穏やかな圧力下で保持することができる。特に、本発明の吸収性部材に含まれる吸収性材料は、

一般的に等方的に膨潤し、液体を急速に吸収する。

簡潔に言うと、本発明の吸収性材料は、(1) 水に不溶で、水に対して膨潤性の重合体を含んでなる複数の吸収性ゲル形成粒子、および(2) 尿の中に含まれる少なくとも1種の成分と反応し得る、吸収性改良重合体の混合物を含んでなり、この混合物は、(i) 有機溶剤、水および吸収性改良重合体を含み、有機溶剤と水の重量比が少なくとも50:50である溶液を複数の吸収性ゲル形成粒子上に塗布し、(ii) 塗布した吸収性ゲル形成粒子から有機溶剤および水の一部を除去することにより製造される。混合物の製造方法は、「吸収性材料の製造方法」の項で詳細に説明する。

この混合物中、吸収性改良重合体は、吸収性ゲル形成粒子の表面積の少なくとも一部、好ましくは吸収性ゲル形成粒子の表面積の70%、最も好ましくは90%を超える部分に存在する。

好ましい実施態様では、吸収性改良重合体と吸収性ゲル形成粒子の間には共有結合が少ない。最も好ましい実施態様では、吸収性改良重合体と吸収性ゲル形成粒子の間には化学結合が無い。その様な実施態様では、吸収性改良重合体の大部分が、静電的相互作用、水素結合的相互作用、およびファンデルワールス相互作用の様な分子間相互作用により、吸収性ゲル形成粒子と会合しているに過ぎない。したがって、吸収性改良重合体が吸収性ゲル形成粒子上に存在することにより、吸収性ゲル形成粒子のゲル体積はほとんど影響を受けない。好ましくは、吸収性改良重合体の存在により引き起こされる、最終的な吸収性材料のゲル体積の変化は10%未満である。これは、吸収性改良重合体と吸収性ゲル形成粒子の間の化学的および／または物理的結合の量が少ないことによっても達成される。

吸収性改良重合体と吸収性ゲル形成粒子の間にある種の化学結合が存在する場合、その様な化学結合の種類および程度は、最終的な吸収性材料のゲル体積にほ

とんど影響を及ぼさないのが好ましい。吸収性改良重合体と吸収性ゲル形成粒子

の会合によるゲル体積の減少は、好ましくは10%未満である。吸収性改良重合体のほとんどすべての官能基が、吸収性改良重合体を吸収性材料の吸収性重合体に結合するのに使用されないのが好ましい。これらの使用されない官能基は、好ましくは尿を加えた後の吸収性ゲル形成粒子間の結合に使用される。

したがって、吸収性ゲル形成粒子は、尿の塗布に応じて、吸収性改良重合体を通して自然に結合される。したがって、吸収性材料をある区域に高濃度（例えば90%を超える）で使用した場合、吸収性材料は、尿の塗布後に、膨潤粒子の多孔質凝集物に形成される。

吸収性材料の吸収性改良重合体の未使用官能基は、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体中に含まれる抽出可能な成分とも反応し得ることに注意すべきである。より詳しくは、吸収性改良重合体は、抽出された、体液の特性を変化させることがある成分を捕獲することができる。したがって、吸収性改良重合体の存在により、吸収性材料の抽出可能な成分の水準を下げることができる。

本発明の吸収性材料は、少なくとも一つの改良された吸収性特性を有する。吸収性特性は、吸収性材料の膨潤後に少なくとも一つの物理的特性を変えることにより改良することができる。ここで使用する「物理的特性」は、液体を吸収して膨潤した後の、外部の力にさらされた時の、吸収性材料の（1）気孔率、（2）液体透過性、（3）湿潤一体性、および（4）回復特性を意味する。

膨潤後の吸収性材料の気孔率は、ゲルかさ密度（GBD）試験を行なうことにより評価される。膨潤後の吸収性材料の液体透過性は、塩水流れ誘導性（SFC）試験を行なうことにより評価される。膨潤後の吸収性材料の湿潤一体性は、ボール破裂強度（BBS）試験を行なうことにより評価される。膨潤後の吸収性材料の回復特性は、圧縮回復（CR）試験を行なうことにより評価される。これらの特性ならびにゲル体積および抽出可能成分を評価するための試験方法は、「試験方法」の項に記載する。

本発明の一特徴において、吸収性部材に使用する吸収性材料は、吸収性材料が

尿の吸収により膨潤し、予め決められた荷重の下で膨潤した吸収性材料の予め決められた層に形成された時に、膨潤した吸収性材料の層がゲルかさ密度（G B D）試験で 0.95 g/cm^3 未満のG B D値を有する様な改良された吸収特性を有する。

G B Dは本発明の吸収性材料の膨潤後の重要な物理特性である。これは、体液で膨潤し、ヒドロゲル区域または層を形成する時のゲルかさ密度を示す。この密度は、ここでは吸収性材料のG B D値に換算して決定される。G B Dは、ゲル層に固有の空隙を含む、膨潤した吸収性材料から形成されたゲル層の単位体積あたりの重量を測定する。つまり、G B Dは、膨潤した吸収性材料の気孔率の尺度である。G B D値は、以下に説明するS F C値との相関性を有すると考えられる。

本発明の吸収性材料のG B D値は、約 0.95 g/cm^3 未満、好ましくは約 0.9 g/cm^3 未満、最も好ましくは約 0.85 g/cm^3 未満である。一般的に、これらのG B D値は、約 $0.5 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ 、より一般的には約 $0.7 \sim 0.85 \text{ g/cm}^3$ である。

本発明の別の特徴において、吸収性部材に使用する吸収性材料は、吸収性材料が尿の吸収により膨潤し、膨潤した吸収性材料の予め決められた層に形成された時に、膨潤した吸収性材料の層が塩水流れ誘導性（S F C）試験で少なくとも $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ のS F C値を有する様な改良された吸収特性を有する。

S F Cは本発明の吸収性材料の膨潤後のもう一つの重要な物理特性である。これは、体液で膨潤し、ヒドロゲル区域または層を形成する時の液体透過性または流れ誘導性を示す。S F Cは、膨潤した吸収性材料の、その中を通して塩水を輸送する能力を測定する。つまり、膨潤した吸収性材料から形成されたゲル層の液体輸送能力を示す。

本発明の吸収性材料の膨潤後のS F C値は、少なくとも約 $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ 、好ましくは少なくとも約 $40 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ 、最も好ましくは少な

くとも約 $100 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ である。一般的に、これらのS F C値は約 $40 \sim 300 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ 、より一般的には約 $60 \sim 150 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ である。

吸収性材料が吸収性部材中に高濃度で存在し、次いで使用圧下で膨潤してヒドロゲルを形成する場合、ヒドロゲルの境界が接触し、この高濃度区域における隙間が一般的にヒドロゲルにより結合されると考えられる。これが起こると、この区域の気孔率および／または透過性または流れ誘導性が、一般的にヒドロゲル区域または膨潤した吸収性材料のみから形成された層の気孔率および／または透過性または流れ誘導性を反映すると考えられる。さらに、これらの膨潤した高濃度区域の気孔率および／または透過性が、木材パルプの綿毛の様な従来の獲得／分配材料に近い、またはそれを超える水準に増加すると、吸収性部材および吸収性コアに優れた液体処理特性を与え、特に液体の量が多い場合でも、漏れの発生が少なくなる。（高いSFC値は、形成されたヒドロゲルの、通常の使用条件下で体液を獲得する能力も反映している）

本発明のさらに別の特徴において、吸収性材料は、その吸収性材料が尿を吸収して膨潤し、膨潤した吸収性材料の予め決められた層に形成された時、膨潤した吸収性材料の層がボール破裂強度（BBS）試験で少なくとも30gfのBBS値を有する様な優れた吸収性を有する。

BBSは、本発明の吸収性材料の、膨潤後のもう一つの重要な物理特性である。これは、体液で膨潤し、ヒドロゲル区域または層を形成する時の破裂ピーク負荷を示す。BBSは、膨潤した吸収性材料から形成されたゲル層を破裂させるのに必要な力（またはピーク負荷）を測定する。

本発明の吸収性材料の膨潤後のBBS値は、BBS試験で少なくとも約30gf、好ましくは少なくとも約50gf、最も好ましくは少なくとも約100gfである。一般的に、これらのBBS値は約50～約400gf、より一般的には約100～

約300gfの範囲内である。

従来の吸収性重合体が吸収性部材中に高濃度で存在し、次いで膨潤してヒドロゲルを形成する場合、ヒドロゲルはそこにかかる使用圧により圧迫され、吸収性部材またはコア、および吸収性製品の縁部に向かって移動することがある。これが起こると、ヒドロゲルの漏れが吸収性製品の縁部から引き起こされることがあ

り、そのために、従来の吸収性重合体を使用することにより、「ゲルーオンスキン」の問題が引き起こされる。本発明の吸収性材料は湿潤一体性が改良されている、つまり吸収性材料の膨潤した吸収性粒子間の結合がより強く、個々の膨潤したゲル粒子が移動しないので、吸収性製品からの膨潤した吸収性材料の漏れが防止される。

本発明のさらに別の特徴において、吸収性材料は、その吸収性材料が尿を吸収して膨潤し、膨潤した吸収性材料の予め決められた層に形成される時、その膨潤した吸収性材料の層が圧縮回復（CR）試験で少なくとも15%のCR値を有する様な優れた吸収性を有する。

CRは、本発明の吸収性材料の、膨潤後のもう一つの重要な物理特性である。これは、体液で膨潤し、ヒドロゲル区域または層を形成する時の圧縮回復を示す。CRは、吸収性材料が濡れた状態で、外部の力が作用した時に、その本来の形状／状態にどの程度復帰したかを測定する。

本発明の吸収性材料の膨潤後のCR値は、好ましくは少なくとも約20%、最も好ましくは少なくとも約30%である。一般的に、これらのCR値は約20～約80%、より一般的には約30～約70%である。

従来の吸収性重合体が吸収性部材中に高濃度で存在し、次いで膨潤してヒドロゲルを形成する場合、ヒドロゲルはゼリー状でどろどろした様に見え、その様な感触を有する。特に、使用者および／または消費者が外から吸収性製品に触る時、その吸収性製品はその様な好ましくない感触を使用者および／または消費者に与

える。本発明の吸収性材料はその様な改良されたCR値を有するので、使用者および／または消費者に対するその様な好ましくない感触（すなわちゼリー状の／どろどろした感触）は避けられる。

好ましい実施態様では、本発明の吸収性材料は多孔質構造に形成することができる。ここで使用する用語「多孔質構造」は、本質的に乾燥した時に、吸収性重合体の細胞状空隙を取り囲み、限定する壁を形成する構造を意味する。一般的に、吸収性材料の多孔質構造は、低密度および／または高比表面積の多孔質吸収性

材料を与えることができる。顕微鏡で観察することにより、多孔質吸収性材料中に形成された壁は、例えばスポンジ状の外観および／または萎びた葉の様な外観を呈する。吸収性材料の多孔質構造の好ましい実施例およびその製法は、ここに参考として含める、審査中の米国特許出願第197,913号、「改良された表面積特性を有する吸収性材料およびその製造方法」、代理人書類番号J A-80 U、1994年2月17日提出、に記載されている。

C. 吸収性材料に使用する組成物材料

1. 吸収性改良重合体

本発明で使用する吸収性改良重合体は、尿中に含まれる少なくとも1種の成分と反応し得る。

ここで使用する用語「反応し得る」は、ある物質（すなわち化合物またはイオン）が他の物質と相互作用して化学的および／または物理的特性の変化を引き起こす能力を有すること、を意味する。したがって、本発明で使用する吸収性改良重合体は、尿中に含まれる少なくとも1種の成分と相互作用する能力を有する。好ましい実施態様では、吸収性改良重合体は、静電氣的相互作用により尿のリン酸塩イオンと相互作用する能力を有する。

吸収性改良重合体が尿中に含まれる少なくとも1種の成分と反応し得るか、否かを決定するための実際的な方法は、吸収性改良重合体の水溶液を尿と混合する

ことである。得られた混合溶液が濁ったら、その吸収性改良重合体は、尿中に含まれる少なくとも1種の成分と反応し得ると判定することができる。

ここで使用する用語「尿」は、一般的に理解すべきである。「正常な尿」の内容物の代表例は、ここに参考として含める、Arthur C. Guyton著“Textbook of Medical Physiology”と題する本(W.B. Saunders Company, 1991, 304頁)に記載されている。以下に記載する測定にはすべてJayco Synthetis Urineを使用する。一般的に尿は、リン酸塩イオン、硫酸塩イオン、および炭酸塩イオンの様な、少なくとも2イオン性電荷数を有する陰イオンを含む。

好ましい実施態様では、吸収性改良重合体は、尿を加えることにより、吸収性改良重合体を通して吸収性ゲル形成粒子に自然に結合性を与える。

ここで使用する用語「結合性」は、複数の物質が互いに結合する能力を有することを意味する。したがって、吸収性材料の吸収性ゲル形成粒子は、吸収性材料に尿を加えた後は、互いに結合する能力を有する。

より好ましい実施態様では、吸収性改良重合体は、尿に含まれる少なくとも1種の成分と反応し得る陽イオン系重合体である。好ましくは、陽イオン系重合体は、吸収性重合体のカルボキシル基の様な酸性基と静電的に相互作用し得る。したがって、さらに好ましい実施態様では、陽イオン系重合体は、尿に含まれる陰イオンおよび吸収性重合体の両方と結合し得る。

好ましい陽イオン系重合体は、尿に含まれる少なくとも1種の成分と反応し得るポリアミンまたはポリイミンを含むことができる。本発明で使用するポリアミン材料は、好ましくは(1)第1級アミン基を有する重合体(例えばポリビニルアミン、ポリアリルアミン)、(2)第2級アミン基を有する重合体(例えばポリエチレンイミン)、および(3)第3級アミン基を有する重合体(例えばポリN,N-ジメチルアルキルアミン)からなる群から選択される。

陽イオン系重合体の具体例は、例えばポリエチレンイミン、水に可溶な範囲にエピハロヒドリンにより架橋された変性ポリエチレンイミン、ポリアミン、エチレンイミンのグラフトにより変性されたポリアミドアミン、ポリエーテルアミン、ポリビニルアミン、ポリアルキルアミン、ポリアミドポリアミン、およびポリアリルアミンである。

好ましい実施態様では、陽イオン系重合体の分子量は平均で少なくとも500、より好ましくは5,000、最も好ましくは10,000以上である。本発明で使用する、重量平均分子量が500以上の陽イオン系重合体は、ゲル透過クロマトグラフィーによる分子量分析で単一の極大値(ピーク)を示す重合体に限られることはなく、複数の極大値(ピーク)を示す、重量平均分子量が500以上の重合体でも使用できる。

陽イオン系重合体の好ましい量は、吸収性重合体粒子100重量部に対して約0.05~20重量部、より好ましくは約0.3~10重量部、最も好ましくは約0.5~5重量部である。

2. 吸収性ゲル形成粒子

(1) 化学的組成

本発明で有用な、水に不溶で、水に対して膨潤性の吸収性重合体は、一般的に「ヒドロゲル形成」、「ヒドロコロイド」、または「超吸収性」重合体と呼ばれ、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロース、およびヒドロキシプロピルセルロースの様な多糖類、ポリビニルアルコール、およびポリビニルエーテルの様な非イオン系物質、ポリビニルピリジン、ポリビニルモルホリニオン、およびN, N-ジメチルアミノエチルまたはN, N-ジメチルアミノプロピルアクリレートおよびメタクリレートの様な陽イオン系物質、およびそれらの第4級塩を含むことができる。一般的に、本発明で有用なヒドロゲルを形成する吸収性重合体は、スルホン酸の様な陰イオン系官能基、より一般的にはカルボキシル基を有する。ここで使用するのに適当な重合体の例としては、重合可能な、不飽和

の酸含有モノマーから製造される重合体がある。例えば、その様なモノマーには、少なくとも1個の炭素-炭素のオレフィン性二重結合を含むオレフィン性不飽和酸および酸無水物がある。より具体的には、これらのモノマーは、オレフィン性不飽和カルボン酸および酸無水物、オレフィン性不飽和スルホン酸、およびそれらの混合物から選択することができる。

ヒドロゲルを形成する吸収性重合体の製造には、通常少量の、ある種の非酸モノマーも含むことができる。その様な非酸モノマーには、例えば酸含有モノマーの水溶性または水分散性エステル、ならびにカルボン酸基またはスルホン酸基をまったく含まないモノマーがある。

所望により使用する非酸モノマーには、例えば下記の種類の官能基、すなわちカルボン酸またはスルホン酸エステル、水酸基、アミド基、アミノ基、ニトリル基、第4級アンモニウム塩基、アリール基（例えばスチレンモノマーに由来する基の様なフェニル基）、を含むモノマーがある。これらの非酸モノマーは、良く知られている物質であり、例えば、どちらもここに参考として含める米国特許第4,076,663号（Masudaら）、1978年2月28日発行、および米国特

許第4, 062, 817号(Westerman)、1977年12月13日発行、に詳細に記載されている。

オレフィン性不飽和カルボン酸およびカルボン酸無水物モノマーには、アクリル酸自体により代表されるアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、一クロロアクリル酸、 α -シアノアクリル酸、一メチルアクリル酸(クロトン酸)、一フェニルアクリル酸、一アクリルオキシプロピオン酸、ソルビン酸、一クロロソルビン酸、アングリカ酸、ケイ皮酸、p-クロロケイ皮酸、一ステリルアクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アコニット酸、マレイン酸、フマル酸、トリカルボキシエチレンおよび無水マレイン酸がある。

オレフィン性不飽和スルホン酸モノマーには、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸およびスチレンスルホン酸の様な脂肪族または芳香族ビニルスルホン酸、アクリル酸スルホエチル、メタクリル酸スルホエチル、アクリル酸スルホプロピル、メタクリル酸スルホプロピル、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルスルホン酸および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸がある。

本発明で使用するのに好ましいヒドロゲルを形成する吸収性重合体はカルボキシ基を含む。これらの重合体には、加水分解されたデンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体、部分的に中和された、加水分解されたデンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体、デンプン-アクリル酸グラフト共重合体、部分的に中和されたデンプン-アクリル酸グラフト共重合体、けん化された酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、加水分解されたアクリロニトリルまたはアクリルアミド共重合体、上記共重合体の僅かに網目状に架橋した重合体、部分的に中和されたポリアクリル酸、および部分的に中和されたポリアクリル酸の僅かに網目状に架橋した重合体が含まれる。これらの重合体は単独でも、2種類以上の重合体の混合物の形態でも使用できる。これらの重合体材料の例は、米国特許第3, 661, 875号、米国特許第4, 076, 663号、米国特許第4, 093, 776号、米国特許第4, 663, 983号、および米国特許第4, 734, 478号に記載されている。

ヒドロゲルを形成する吸収性重合体の製造に最も好ましい重合体材料は、部分的に中和されたポリアクリル酸の僅かに網目状に架橋した重合体およびそのデンブン誘導体である。最も好ましくは、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体は、約50～99%、好ましくは約75%の、中和された、僅かに網目状に架橋したポリアクリル酸（すなわちポリ（アクリル酸ナトリウム／アクリル酸））を含んでなる。網目状架橋により、重合体は本質的に水に不溶になり、部分的に、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体の吸収容量および抽出可能な重合体含有量特性を決定する。

これらの重合体を網目状に架橋させる方法および代表的な網目状架橋剤は米国特許第4,076,663号に詳細に記載されている。

さらに、本発明では、表面架橋したヒドロゲルを形成する吸収性重合体を使用するのが好ましい。これらの物質は、内部よりも表面の近くで架橋の程度が高い。ここで使用する用語「表面」は、粒子、繊維、等の外側を向いた境界を意味する。多孔質のヒドロゲルを形成する吸収性重合体（例えば多孔質粒子、等）に関しては、露出した内側境界も含まれる。表面における架橋程度が高いとは、表面近くのヒドロゲルを形成する吸収性重合体に対する機能的架橋程度が、内側の重合体に対する機能的架橋程度よりも一般的に高いことを意味する。

表面から内側に向かう架橋の推移は深さおよびプロファイルの両方で変化し得る。例えば、表面架橋の深さが浅く、より低い架橋程度に比較的鋭く移行していることがある。あるいは、例えば表面架橋の深さがヒドロゲルを形成する吸収性重合体の寸法の重要な部分であり、広く移行している場合もある。

大きさ、形状、気孔率、ならびに機能的な重要性に応じて、表面架橋の程度および推移は特定のヒドロゲルを形成する吸収性重合体の中で変動することがある。粒子状のヒドロゲルを形成する吸収性重合体に関しては、表面架橋は粒子径、気孔率、等により異なることがある。ヒドロゲルを形成する吸収性重合体内の（例えば小および大粒子間の）表面：体積比の変動に応じて、架橋の全体的な水準がその材料内で変化する（例えば小さな粒子に対して大きくなる）ことは異常ではない。

表面架橋は一般的に、（例えば、粉碎、押出し、発泡、等により）ヒドロゲル

を形成する吸収性重合体の最終的な境界が実質的に確立した後に達成される。しかし、表面架橋を最終的な境界の形成と同時に行なうことも可能である。さらに、表面架橋が導入された後でも、境界がさらに変化することもある。

表面架橋を導入するための多くの方法がこの分野で開示されている。これらの

方法では、(i)ヒドロゲルを形成する吸収性重合体の中で既存の官能基と反応し得る二または多官能性試薬（例えば、グリセロール、1,3-ジオキソラン-2-オン、多価金属イオン、ポリ第4級アミン）をヒドロゲルを形成する吸収性重合体の表面に塗布する、(ii)他の加えられた試薬および所望によりヒドロゲルを形成する吸収性重合体の中に存在する官能基と反応して表面における架橋の水準を増加し得る二または多官能性試薬を表面に塗布する（例えば、モノマーを架橋剤と共に加え、第二の重合反応を開始する）、(iii)追加の多官能性試薬を加えないが、主要重合工程の最中または後に、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体中に存在する成分の中で追加反応を誘発させ、表面または表面の近くにおいて、より高度の架橋を起こす（例えば加熱により無水物の形成および／または既存の重合体カルボン酸および／または水酸基の間のエステル架橋を誘発する、および架橋剤が表面の近くに本来高濃度で存在する懸濁液重合）、および(iv)他の材料を表面に加え、より高度の架橋を誘発するか、または得られるヒドロゲルの表面変形性を低下させる。これらの表面架橋工程を同時に、または順次組み合わせることもできる。架橋剤に加えて、他の成分を表面に加え、架橋の分布を促進／制御することができる（例えば表面架橋剤の拡散および浸透）。

本発明のヒドロゲルを形成する吸収性重合体の表面架橋を行なうのに好適な一般的な方法は、すべてここに参考として含める米国特許第4,541,871号(Obayashi)、1985年9月17日発行、公開されたPCT出願WO92/16565(Stanley)、1992年10月1日公開、公開されたPCT出願WO90/08789(Tai)、1990年8月9日公開、公開されたPCT出願WO93/05080(Stanley)、1993年3月18日公開、米国特許第4,824,901号(Alexander)、1989年4月25日発行、米国特許第4,789,861号(Johnson)、1989年1月17日発行、米国特許第4,587,308

号(Makita)、1986年5月6日発行、米国特許第4,734,478号

(Tsubakimoto)、1988年3月29日発行、米国特許第5,164,459号(Kimuraら)、1992年11月17日発行、公開独国特許出願第4,020,780(Dahmen)、1991年8月29日公開、公開ヨーロッパ特許出願第509,708(Gartner)、1992年10月21日公開、に記載されている。

ヒドロゲルを形成する吸収性重合体は1種類(すなわち均質)であるのが好ましいが、重合体の混合物も本発明で利用できる。例えば、デンプン-アクリル酸グラフト共重合体および部分的に中和されたポリアクリル酸の僅かに網目状に架橋した重合体の混合物を本発明で利用することができる。

(2) 物理的形態

本発明で使用する吸収性ゲル形成粒子の大きさ、形状および/または形態は広範囲に変えることができる。吸収性ゲル形成粒子は、最大寸法の最小寸法に対する比が大きくなり(例えば顆粒、フレーク、粉末、粒子間凝集物、粒子間架橋凝集物、等)、繊維、発泡材、等の形態でよい。ヒドロゲルを形成する吸収性重合体は、少量の1種以上の添加剤、例えば粉末シリカ、界面活性剤、接着剤、結合剤、等、との混合物でもよい。この混合物における成分は、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体成分およびヒドロゲルを形成する吸収性重合体ではない添加剤を物理的に容易に分離できない様に、一つの形態に物理的および/または化学的に会合していることができる。

ヒドロゲルを形成する吸収性重合体は、実質的に非多孔質であるか、または本質的な内部多孔性を有することができる。

上記の粒子に関して、粒子径は、篩サイズ分析により決定される寸法として定義される。足し絵羽、開口710ミクロンの米国標準試験篩(例えばNo. 25 U.S. Series Alternate Sieve Designation)の上に残る粒子は710ミクロンを超える大きさを有すると考えられ、710ミクロン開口を有する篩を通過し、500ミクロン開口の篩(例えばNo. 35 U.S. Series Alternate Sieve Designation)

上に残る粒子は、500～710ミクロンの粒子径を有すると考えられ、500ミクロン開口の篩を通過する粒子は500ミクロン未満のサイズを有すると考えられる。ヒドロゲルを形成する吸収性重合体の特定試料の質量中央粒子径 (mass median particle size) は、試料を質量で半分に分割する粒子径として定義される、すなわち重量で試料の半分が質量中央粒子径未満の粒子径を有し、その試料の半分が質量中央粒子径より大きい粒子径を有する。一般的に標準粒子径プロット法（特定の篩サイズ開口上に残る、またはそれを通過する粒子試料の累積重量百分率を篩サイズ開口に対して確率用紙上にプロットする）を使用し、50%質量値が米国標準試験篩のサイズ開口に対応しない時の質量中央粒子径を決定する。ヒドロゲルを形成する吸収性重合体粒子の粒子径を測定するためのこれらの方法は、ここに参考として含める米国特許第5,061,259号(Goldmanら)、1991年10月29日発行、に記載されている。

本発明で有用なヒドロゲルを形成する吸収性重合体の粒子に関して、粒子径は一般的に約1～約2000ミクロン、より好ましくは約20～約1000ミクロンである。質量中央粒子径は一般的に約20～約1500ミクロン、より好ましくは約50ミクロン～約1000ミクロン、さらに好ましくは約100～約800ミクロンである。

これらのサイズ範囲で、より速い、またはより遅い吸収速度論の必要性に応じて、より大きな、またはより小さな粒子を選択するのが好ましい。例えば、非多孔質粒子では、粒子径の増加と共に膨潤速度は一般的に低下する。ゲル層透過性を増加させる（すなわち塩水流れ誘導性 (SFC) を増加させる）には、重合体全体からより大きな、またはより小さな粒子を、あるいはより大きな、またはより小さな粒子のより狭い大きさ区分（画分）を選択するのも好ましい。ある種のヒドロゲルを形成する吸収性重合体の粒子に関して、上記のサイズ範囲内で一般的に大きな粒子径を含む狭いサイズ範囲区分は、圧力下性能 (PUP) 容量およ

び抽出可能な重合体の量の様な他のヒドロゲルを形成する吸収性重合体の特性を著しく低下させることなく、より高いSFC値を有する。例えば、質量中央粒子径が約500～約710ミクロンであり、粒子の最小質量画分だけが約710ミ

クロンを超えるか、または約500ミクロン未満であるサイズ区分を使用するのが効果的である。あるいは、粒子が一般的に約150ミクロン～約800ミクロンの範囲の大きさを有する、より広いサイズ区分が効果的である。

D. 吸収性材料の製造方法

前に説明した様に、本発明の吸収性材料の混合物は、(i)有機溶剤、水および吸収性改良重合体を含み、有機溶剤と水の重量比が少なくとも50:50である溶液を複数の吸収性ゲル形成粒子上に適用し、(ii)適用されたこの吸収性ゲル形成粒子から有機溶剤および水の一部を除去することにより製造される。より好ましくは、有機溶剤と水の重量比は約70:30～約98:2である。

ここで使用する用語「上に適用する」は、吸収性改良重合体が吸収性ゲル形成粒子の表面積の少なくとも一部の上に存在していることを意味する。好ましくは、吸収性改良重合体を吸収性ゲル形成粒子の表面全体の上に適用する。

吸収性改良重合体が小さな粒子または粉末の形態である場合、吸収性改良重合体は、ある材料を他の材料の上に適用するのに使用される様々な技術および装置のいずれかにより塗布することができる。吸収性改良重合体が液体の形態にある場合、吸収性改良重合体は、液体を他の材料の上に適用するのに使用される様々な技術および装置のいずれかにより適用することができる。その結果、本発明の吸収性材料を、上記の混合物の形態で得ることができる。

好ましい実施態様では、尿中に含まれる少なくとも1種の成分と反応し得る吸収性改良重合体（例えば陽イオン系重合体またはポリアミンまたはポリイミン材料）を溶剤に溶解させ、溶液を形成する。吸収性改良重合体は、この分野で公知の、ある物質を溶剤に溶解させるのに使用される様々な技術および装置のいずれ

かにより、溶剤に溶解させることができる。より好ましい実施態様では、溶剤として有機溶剤を使用する。好ましくは、溶液中の吸収性改良重合体の濃度は約0.05～60重量%、より好ましくは0.5～30重量%である。

好ましい実施態様では、有機溶剤に不溶な吸収性改良重合体を使用できる。より好ましい実施態様では、溶剤として極性の有機溶剤を使用する。その様な実施態様では、親水性の有機溶剤および水の溶剤混合物を吸収性改良重合体用の溶剤

として使用する。好ましい有機溶剤の例としては、メタノール、エタノールまたはプロパノールの様な低分子量アルコール、アセトン、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ヘキシルメチルリン酸トリアミド（HMP T）、およびそれらの混合物があるが、これらに限定するものではない。別の好ましい実施態様では、ヘキサン、トルエン、キシレン、およびベンゼンの様な非極性溶剤を有機溶剤の1種として使用することができる。

溶液を製造した後、その溶液を吸収性ゲル形成粒子の上に適用し、断続的な混合物を形成する。より詳しくは、ある量の溶液を吸収性ゲル形成粒子の上に適用する。液体混合物を吸収性ゲル形成粒子上に被覆する、あける、注ぐ、吹き付ける、噴霧する、濃縮する、または浸漬するなどの、溶液を材料に適用するのに使用する様々な技術および装置のいずれかにより溶液を適用することができる。断続的な混合物では、溶液は吸収性ゲル形成粒子の表面積の少なくとも一部の上に適用される。溶液は吸収性ゲル形成粒子の表面積全体に塗布されるのが好ましい。

吸収性材料の物理特性を強化するのに十分な吸収性改良重合体の量は、吸収性重合体の化学的組成および吸収性ゲル形成粒子の物理的形態、例えば吸収性粒子の粒子径、および吸収性改良重合体の化学的組成および分子量、ならびに適用方法、の様な多くのファクターにより異なる。

好ましい実施態様では、吸収性改良重合体の吸収性ゲル形成粒子に対する重量比は約0.05 : 100 ~ 約20 : 100、より好ましくは約0.5 : 100 ~ 約5 : 100である。

断続的な混合物の製造後、溶剤の少なくとも一部を断続的な混合物から除去する。好ましくは、少なくとも約80%、より好ましくは95%を超える、最も好ましくは約100%の溶剤を断続的な混合物から除去する。溶剤の除去は、蒸発、濾過、洗浄、またはそれらの組合せを含む、液体-固体混合物から液体を分離または除去するのに使用される様々な技術および装置のいずれかにより行なうことができる。

好ましい実施態様では、吸収性ゲル形成粒子の表面架橋処理の後に、物理的特

性を改良する重合体を吸収性ゲル形成粒子上に塗布する。別の実施態様では、吸収性ゲル形成粒子の表面架橋処理の前に、物理的特性を改良する重合体を吸収性ゲル形成粒子上に塗布する。さらに他の実施態様では、物理的特性を改良する重合体の塗布および架橋処理を同時に行なうことができる。幾つかの実施態様では、物理的特性を改良する重合体を架橋剤として使用することもできる。

好ましい実施態様では、得られる吸収性材料が多くの形状および大きさを有することもできる。例えば、吸収性材料は一般的に粒子、シート、フィルム、シリンドー、ブロック、繊維、フィラメント、または他の形状を有する素子の形態でよい。より好ましくは、吸収性材料は粒子である。

E. 吸収性材料を使用する吸収性製品

本発明の吸収性材料は、多くの使用分野で多くの目的に使用することができる。例えば吸収性材料は、包装容器、薬剤投与装置、傷洗浄装置、火傷治療装置、イオン交換カラム材料、建材、農業または園芸材料、例えば種子シートまたは保水材料、および工業用途、例えばスラッジまたはオイルの脱水剤、結露防止材料、乾燥剤、および湿度調整材料に使用できる。

本発明の吸収性材料は、独特な吸収特性を有しているので、吸収性製品、特に使い捨て吸収性製品の吸収性コアとして使用するのに適している。ここで使用する

用語「吸収性製品」は、体液を吸収し、収容する製品、より詳しくは着用者の身体に対して、またはその近くに配置して身体から放出される様々な液体を吸収し、収容する。さらに「使い捨て」吸収性製品とは、1回の使用後に廃棄される製品である（すなわち、本来の吸収性製品の全体を洗濯、保存または吸収性製品として再使用することはないが、吸収性製品のある種の材料または全体を循環使用、再使用、または堆肥製造に使用することはできる）。

一般的に、吸収性製品は、（a）着用者の身体に隣接して配置される液体透過性のトップシート、（b）着用者の身体から遠くに、着用者の衣類に隣接して配置される、液体に対して不透過性のバックシート、および（c）トップシートとバックシートの間に配置された吸収性コアを含んでなる。吸収性コアは、上記の吸収性材料の少なくとも1種を含んでなる。好ましい実施態様では、吸収性コア

は上記の吸収性部材の1種である。好ましくは、吸収性コアはさらに基材ウェブを含んでなり、その基材ウェブに吸収性材料が取り付けられている。あるいは、吸収性コアはさらに吸収性材料を収容する袋状ウェブを含んでなる。さらに別の実施態様では、吸収性コアはさらに2層の組織を含んでなり、それらの2層組織の間に吸収性材料が配分されている。

より好ましい実施態様では、吸収性コア中の吸収性材料は坪量が約 60 g/m^2 ～約 1500 g/m^2 、より好ましくは約 100 g/m^2 ～約 1000 g/m^2 、最も好ましくは約 150 g/m^2 ～約 500 g/m^2 である。

好ましい実施態様では、吸収性コアまたは吸収性部材がさらに繊維または綿毛パルプ（繊維状または繊維材料）、より詳しくは非吸収性ゲル形成繊維を含んでなることができる。その様な繊維材料は、吸収性コア中の補強部材として使用され、コアの液体処理を改良すると共に、吸収性重合体と共吸収性であることができる。好ましくは、吸収性コアまたは吸収性部材は、約40～約100重量%の吸収性材料、および約60～0重量%の、吸収性材料中に配分されたその様な非吸収性ゲル形成繊維材料を含む。

好ましい実施態様では、吸収性材料は、コアまたは吸収性部材の少なくとも1区域で、少なくとも40重量%、より好ましくは約60～100重量%の濃度で存在する。より好ましい実施態様では、吸収性部材は繊維状マトリックスを含んでなり、その繊維状マトリックス中に吸収性材料が配分されている。従来の吸収性製品中で使用するのに適したすべての種類の繊維材料をこの吸収性コアまたは吸収性部材に使用することができる。その様な繊維材料の具体例には、セルロース繊維、改良セルロース繊維、レーヨン、ポリプロピレン、およびポリエチレンテレフタレート(DACRON)の様なポリエステル繊維、親水性ナイロン(HYDROFIL)、等がある。すでに説明したものに加えて、本発明で使用する他の繊維材料の例は、例えばポリエチレンやポリプロピレンの様なポリオレフィン、ポリアクリル樹脂、ポリアミド、ポリスチレン、ポリウレタン、等に由来する、親水性付与した疎水性繊維、例えば界面活性剤処理した、またはシリカ処理した熱可塑性繊維である。事実、それ自体あまり吸収性ではなく、したがって従来の吸収性構造に使

用できるだけの十分な吸収容量を有するウェブを与えない、親水性付与された疎水性繊維は、浸出特性が良好であるために、吸収性コアに使用するのに適している。これは、本発明の吸収性コアでは、吸収性コアの液体取込み速度が高く、ゲルブロッキング性がないために、繊維の浸出性が、繊維材料自体の吸収容量より重要ではないにしても、それと同じ位重要であるためである。吸収性コアの繊維成分として使用するには、合成繊維が一般的に好ましい。最も好ましいのはポリオレフィン繊維、特にポリエチレン繊維である。

ある種の吸収性コアまたは吸収性部材に有用な他のセルロース繊維材料は、化学的に強化したセルロース繊維である。好ましい化学的に強化したセルロース繊維は、架橋剤でセルロース繊維を内部架橋させることにより製造できる、強化した、捩じった、カールさせたセルロース繊維である。ここで親水性繊維材料とし

て有用な、適当な強化し、捩じり、カールさせたセルロース繊維は、すべてここに参考として含める米国特許第4, 888, 093号(Deanら)、1989年12月19日発行、米国特許第4, 889, 595号(Herronら)、1989年12月26日発行、米国特許第4, 889, 596号(Schoggenら)、1989年12月26日発行、米国特許第4, 889, 597号(Bourbonら)、1989年12月26日発行、米国特許第4, 898, 647号(Moorら)、1990年2月6日発行、に詳細に記載されている。

使い捨て吸収性製品の好ましい実施態様はおむつである。ここで使用する用語「おむつ」は、一般的に幼児および失禁症の人が下半身に着用する衣類を意味する。吸収性コアを含んでなるおむつに好ましいおむつ構造は、ここに参考として含める米国特許第3, 860, 003号(Buell)、1975年1月14日発行、に全般的に記載されている。別の、使い捨ておむつに好ましい構造が、ここに参考として含める米国特許第4, 808, 1783号(Azizら)、1989年2月28日発行、米国特許第4, 695, 278号(Lawsonら)、1987年9月22日発行、米国特許第4, 816, 025号(Foreman)、1989年3月28日発行、および米国特許第5, 151, 092号(Buellら)、1992年9月29日発行、にも記載されている。

使い捨て吸収性製品のもう一つの好ましい実施態様は、月経用製品である。好ましい月経用製品は、すべてここに参考として含める米国特許第4, 285, 343号 (McNair)、1981年8月25日発行、米国特許第4, 608, 047号 (Mattingly)、1986年8月26日発行、および米国特許第4, 687, 478号 (Van Tilburg)、1987年8月18日発行、に記載されている様に、成形フィルム、孔の開いたトップシートを含んでなる。

好ましい月経用製品は、ここに参考として含める、審査中の、Yasuko Morita に共に譲渡された、「弾性付与されたサイドフラップを有する吸収性製品」と題

する米国特許出願第984, 071号、代理人書類番号JA-09RM、1992年11月30日提出、に記載されている様にウイング、サイドフラップ、および他の構造および部品を含んでなる。

しかし無論、本発明は、他の名称で商業的に公知の他の製品、例えば失禁用ブリーフ、成人用失禁製品、トレーニングパンツ、おむつ挿入物、化粧用ティッシュ、ペーパータオル、等にも応用できる。

F. 試験方法

合成尿

本発明の試験方法に使用される具体的な合成尿は、ここでは「合成尿」と呼ぶ。合成尿は一般的にJayco SynUrineまたはJayco Synthetic Urineと呼ばれ、Jayco Pharmaceuticals Company of Camp Hill, Permsylvania、から市販されている。Synthetic Urineの組成は、 $\text{KCl } 2.0 \text{ g/l}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \ 2.0 \text{ g/l}$ 、 $(\text{NH}_4) \text{H}_2\text{PO}_4 \ 0.85 \text{ g/l}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \ 0.15 \text{ g/l}$ 、 $\text{CaCl}_2 \ 0.19 \text{ g/l}$ 、および $\text{MgCl}_2 \ 0.23 \text{ g/l}$ である。薬品はすべて試薬級である。Synthetic UrineのpHは6.0～6.4である。

1. ゲルかさ密度 (GBD) 試験

この試験は、Jayco合成尿中で膨潤させた吸収性材料のゲルかさ密度 (GBD) を測定する。GBDは、試験した膨潤したゲル材料に固有の空隙を含む、膨潤した吸収性材料の単位体積あたりの重量である。

この試験の目的は、濡れた状態における吸収性材料の気孔率を評価することで

ある。ここでゲル気孔率は、膨潤した吸収性材料における空隙画分またはゲル層全体の、ゲルにより占有されていない画分の容積を意味する。GBDが低い吸収性材料は、濡れた状態で空隙が多い、つまり気孔率が高いと思われる。

(1) 装置

好適なGBD測定装置を図1に示す。この装置はシリンダー110、カップ状ピストン140、ピストン140の内側に適合する重り130、および平底のTEFLONトレー120を含んでなる。シリンダー110は透明なLEXANの棒（または類似の、例えばアクリル樹脂の棒）をくり抜いて加工し、内径が6.00 cm（面積 = 28.27 cm^2 ）、壁厚が約0.5 cm、高さが約5.0 cmである。シリンダーの底は、取り付けの前に二軸方向に引っ張って張り詰めた400メッシュのステンレス鋼スクリーン150に面している。ピストン140はTEFLONカップの形態であり、シリンダー110の中に密な公差で適合する様に機械加工されている。ステンレスの重り130はピストン140中に入る様に機械加工されている。ピストン140と重り130の合計重量は199 gであり、これは 28.27 cm^2 の面積に対して0.1 psiの圧力に相当する。

シリンダー110の中のゲル層160の厚さは約0.05 mmの精度に測定する。厚さ測定の際に重りを除去せず、ゲル層をさらに乱さない限り、必要な精度を有するどのような方法でも使用することができる。カリパーゲージ（例えばDigimatic Caliper, Mitsutoya Corp., Kyoto、または同等品）を使用し、TEFLONピストン140の上部とシリンダー110の上部の間の、シリンダー内の吸収性材料を含まない隙間を測定することもできる。

GBD測定は室温で行なう。この試験にはJayco合成尿を使用する。

(2) 手順

0.9 g アリコートの吸収性材料をシリンダー110に加え、スクリーン150上に一様に分散させる。ほとんどの吸収性材料に関して、含水量は一般的に5%未満である。これらに関して、加える吸収性材料の量は、湿潤重量（そのままの）に基づいて測定する。含水量が約5%を超える吸収性材料に関しては、加える吸収性材料の重量を湿分に関して補正する（すなわち、加える吸収性材料は乾

乾燥重量で0.9 gにすべきである)。吸収性材料がシリンダー壁に付着しない様に注意する。ピストン140をシリンダー110の中に挿入し、吸収性材料

160の上に載せる。次いで重り140をピストン140中に置く。

次いで、吸収性材料を含むピストン／シリンダー装置を平底のTEFLONトレー120に移す。18ミリリットルのJayco合成尿をトレー120に加える。Jayco尿をトレー120に注いだ後、直ちに時間を記録する。Jayco合成尿はトレーからステンレススクリーン150を通り、吸収性材料160に吸収される。吸収性材料が液体を吸収すると、シリンダー110中にゲル層が形成される。30分後、ゲル層の厚さを測定する。これによって、GBD測定用の膨潤した吸収性材料の予め決められた層が調製された。TEFLONピストン140の上部とシリンダー110の上部の間の隙間を測定する(Ls)。シリンダー中の吸収性材料を含まない部分(Lc)も測定する。LcとLsの差が吸収性材料のゲル層の厚さ(Lg)である。膨潤したゲルを含むピストン／シリンダーを計量する(Ws)。

GBDは式

$$GBD = (W_a - W_c) / (28.27 \times L_g)$$

により計算されるが、ここでGBDはゲルかさ密度(g/cm^3)であり、Wsは吸収性材料を含まないピストン／シリンダーの重量(g)であり、Lgは膨潤したゲル層の厚さ(cm)である。

2. 塩水流れ誘導性(SFC)試験

この試験は、閉込め圧下でJayco合成尿中で膨潤した、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体から形成されたゲル層の塩水流れ誘導性(SFC)を測定する。この試験の目的は、重合体が吸収性部材中に高濃度で存在し、使用の機械的圧力にさらされた時の、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体から形成されたヒドロゲル層の、体液を獲得し、配分する能力を評価することである。塩水流れ誘導性の測定には、Darcyの法則および定常流法を使用する。(例えば、“Absorbency”、P. K. Chatterjee編集、Elsevier, 1985, 42-43頁、およびChemical Engineeri

ng Vol. II, 第3版、J.M. CoulsonおよびJ.F. Richardson, Pergamon Press, 1

978, 125-127頁参照)

S F C測定に使用する膨潤した吸収性材料の予め決められた層は、吸収性材料をJayco合成尿中で60分間膨潤させることにより形成される。ヒドロゲル層が形成され、その流れ誘導性を機械的閉込め圧0.3 psi (約2 kPa) で測定する。流れ誘導性は0.118 MのNaCl溶液を使用して測定する。時間に対するJayco合成尿の取込みが本質的に安定している、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体に対して、このNaCl濃度は、測定中、ヒドロゲル層の厚さを本質的に一定に維持することが分かった。ある種のヒドロゲルを形成する吸収性重合体に関しては、重合体の膨潤、重合体の脱膨潤、および／またはヒドロゲル層気孔率の変化の結果、ヒドロゲル層の厚さの小さな変化が起こり得る。この測定には一定の静水圧4920 $\text{ダイン}/\text{cm}^2$ (5 cmの0.118 M NaCl) を使用する。

流量は、ヒドロゲル層を通して流れる溶液の量と時間の関係を測定することにより決定される。流量は測定時間全体で変化し得る。流量が変化する理由としては、ヒドロゲル層の厚さが変化すること、および最初に隙間の中にあった液体(例えば、溶解した抽出可能な重合体を含むことがある)がNaCl溶液で置き換えられるので、隙間の液体の粘度が変化することがある。流量が時間に依存する場合、測定された流量をゼロ時間に外挿することにより一般的に得られる初期流量を使用して流れ誘導性を計算する。塩水流れ誘導性は、初期流量、ヒドロゲル層の寸法、および静水圧から計算する。

この試験に好適な装置610を図2に示す。この装置は、一般的に614として示すラボジャッキの上に置いた、一般的に612で示す一定静水頭貯蔵部を含む。貯蔵部612は、618で示す栓付きの通気孔を有する蓋616を有するので、貯蔵部612に液体を追加することができる。末端が開いたチューブ620が蓋616を通して挿入されており、一定静水圧で液体を配送するために、貯蔵

部612に空気が入り込むことができる。チューブ620の下端は、液体をシリンドー634中でヒドロゲル層668の底部から5.0 cm上の高さに維持する様に配置されている(図3参照)。

貯蔵部612は、貯蔵部中の液体の表面より下にある入り口622aを有する

全体的にL字形の配送チューブ622を備えている。チューブ622による液体の配送はストップコック626により制御される。チューブ622は液体を貯蔵部612から、全体的に628で示すピストン／シリンダー機構に配送する。機構628の下には、支持スクリーン（図には示していない）および実験室用天秤632の上に配置された収集貯蔵部630がある。

図2に関して、機構628は基本的にシリンダー634、全体的に636で示すピストン、およびピストン636および配送チューブ622のための穴を有するカバー637からなる。図7に示す様に、チューブ622の出口622bはチューブ620の下端より下に位置しているので、シリンダー634中の液体（図には示していない）の表面よりやはり下になる。図3に示す様に、ピストン636は、一般的に円筒形のLEXAN^R シャフト638からなり、シャフトの縦軸を下方にくり抜いた同心円状の円筒形の穴640を有する。シャフト638の両端は機械加工により末端642および646を形成している。648で示す重りが末端642の上にあり、その中心をくり抜いた円筒形の穴648aを有する。

他端646には、全体的に円形の、底部に輪状の窪み652を有するテフロンピストンヘッド650が挿入されている。ピストンヘッド650は、シリンダー634の内側を滑り移動できる様な大きさを有する。図4に示す様に、ピストンヘッド650は、それぞれ全体的に654、656、658、および660で示す24個の円筒形の穴からなる4つの同心円状のリングを有する。図4に示す様に、同心円状リング654～660は、窪み652により限定される面積内に収まっている。これらの同心円状リングのそれぞれにある穴はピストンヘッド

650の上から下に向かってくり抜いてある。各リング中の穴は、隣接するリングの穴から約15度の間隔を置き、約7.5度ずれている。各リングの穴は、リング654（直径0.204インチ）からリング660（直径0.111インチ）に向かって内側に進むにつれて直径が次第に小さくなる。ピストンヘッド650も、その中心にくり抜いた、シャフト638の末端646を受け入れるための円筒形の穴662を有する。

図3に示す様に、フリット加工した円形ガラスディスク664が窪み652の

中にはまっている。シリンダー634の下端には、取り付ける前に二軸方向に引っ張って張り詰めたNo. 400メッシュのステンレス鋼製のスクリーン666を取り付けてある。668で示すヒドロゲルを形成する吸収性重合体の試料はスクリーン666の上に支持されている。

シリンダー634は、透明なLEXAN^Rの棒または同等品からくり抜いてあり、内径6.00cm(=面積28.27cm²)、壁厚約0.5cm、および高さ約6.0cmを有する。ピストンヘッド650はむくのテフロン棒から機械加工してある。

ピストンヘッドは、高さ0.625インチおよびシリンダー634の内径より僅かに小さい直径を有するので、シリンダー内に最小の隙間で適合するが、それでも自由に滑り移動できる。窪み652は直径が約56mmで、深さが4mmである。

ピストンヘッド650の中央にある穴662は、シャフト638の末端646を受け入れるための、ねじ山の付いた0.625インチ開口部(18ねじ山/インチ)を有する。フリット加工したディスク664は、高い透過性を得るために選択し(例えばChemglass Cat No. CG-201-40直径60mm、X-Coarse Porosity)、ピストンヘッド650の窪み652内にちょうど収まり、ディスクの底部はピストンヘッドの底部と同一平面になる様に研磨する。シャフト638は、LEXAN^Rの棒から機械加工し、外径0.875インチ、内径0.250インチを有する。末端646は長さが約0.5インチで、ピストンヘッド650の穴662と適合

する様にねじ山が切ってある。末端642は、長さが約1インチであり、直径が0.623インチであり、ステンレス鋼製の重り648を支持するための輪状肩部を形成する。シャフト638中の穴640を通る液体は、フリット加工したディスク664に直接到達できる。輪状のステンレス鋼重り648は、内径が0.625インチであるので、シャフト638の末端642の上に滑り込み、そこに形成された輪状肩部の上に載る。フリット加工したディスク664、ピストン636および重り648の合計重量は596gであり、28.27cm²の面積に対して0.3psiの圧力に相当する。カバー637はLEXAN^Rまたは同等品から機械加工し、シリンダー634の上部を覆う寸法を有する。カバーは、その中央にピストン636のシャフトを受け入れるための0.877インチ開口部、およびそ

の縁部近くに配送チューブ622のための第二の開口部を有する。

シリンダー634は16メッシュの堅いステンレス鋼支持スクリーン（図には示していない）または同等品の上に載る。この支持スクリーンは、収集貯蔵部630の中に流れる液体を妨げない様に十分な透過性を有する。支持スクリーンは一般的に、機構628を通る塩水の流量が約0.02g/secを超える場合にシリンダー634を支持するために使用する。約0.02g/sec未満の流量に対しては、シリンダー634と収集貯蔵部の間に連続的な液体通路があるのが好ましい。

0.118M NaCl溶液は、NaCl（Baker Analyzed Reagentまたは同等品）6.896gを蒸留水1.0リットルに溶解させて製造する。

流量が約0.02g/sec以上である場合、一般的に精度0.01gの分析用天秤（例えばMettler PM4000または同等品）を使用し、ヒドロゲル層668を通して流れる液体の量を測定する。この天秤はコンピュータに接続し、液体量と時間の関係を監視する。

シリンダー634中のヒドロゲル層668の厚さは、約0.1mmの精度まで測定する。測定の際に重りを除去せず、ヒドロゲル層をさらに圧迫したり、掻き乱すことが無い限り、必要な精度を有するどのような方法でも使用できる。カリパーゲージ（例えばManostat 15-100-500または同等品）を使用し、ステンレス鋼重り648の底部とカバー637の上部の間の垂直距離を測定してもよい。

SFC測定は室温（すなわち20～25℃）で、下記の様に行なう。

ヒドロゲルを形成する吸収性重合体の0.9gアリコート（坪量0.032g/cm²に相当）をシリンダー634に加え、スクリーン666上に一様に配分する。ほとんどのヒドロゲルを形成する吸収性重合体に関して、含水量は一般的に5%未満である。これらに関して、加えるヒドロゲルを形成する吸収性重合体の量は、湿潤重量（そのままの）に基づいて測定する。含水量が約5%を超えるヒドロゲルを形成する吸収性重合体に関しては、加える重合体の重量を湿分に関して補正する（すなわち、加える重合体は乾燥重量で0.9gにすべきである）。ヒドロゲルを形成する吸収性重合体がシリンダー壁に付着しない様に注意する。ピ

ストン636（重量648を取る）を、ピストンヘッド650の窪み652の中に配置したディスク664と共にシリンダー634の中に挿入し、乾燥したヒドロゲルを形成する吸収性重合体668の上に置く。必要であれば、ピストン636をゆるやかに回転させ、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体をスクリーン666の上により一様に配分する。シリンダー634をカバー637で覆い、次いで重り648をシャフト638の末端642の上に置く。

シリンダー634の直径よりも大きい直径を有するフリット加工したディスク（粗いまたは特に粗い）を、フリット加工したディスクの上部までJayco合成尿で満たした広く／浅い平底容器の中に置く。次いで、ピストン／シリンダー機構628をこのフリット加工したディスクの上に置く。液体が容器からフリット加工したディスクを通り、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体668により吸収される。重合体が液体を吸収すると、シリンダー634中にヒドロゲル層が形成さ

れる。60分後、ヒドロゲル層の厚さを測定する。この手順の際に、ヒドロゲル層が液体を失う、または空気を取り込むことが無い様に注意する。

次いで、ピストン／シリンダー機構628を装置610に移す。支持スクリーン（図には示していない）および支持スクリーンとピストン／シリンダー機構628の間の隙間をすべて塩水で予め飽和させる。PUP装置710のフリット加工した漏斗718を使用してシリンダー634を支持する場合、フリット加工した漏斗の表面は、収集貯蔵部中の液体の高さより僅かに高くし、フリット加工した漏斗と収集貯蔵部の間のバルブを開放位置にする。（フリット加工した漏斗は、ヒドロゲル層を通過する液体が漏斗中に蓄積しない様に十分に高くする）SFC測定には、まずシャフト638中の穴640を通してNaCl溶液を加え、ピストンヘッド650から空気を追い出し、次いでストップコック626を開放位置に回し、配送チューブ622を通して液体をシリンダー634に、ヒドロゲル層668の底部から5.0cmの高さまで加える。測定は、最初にNaCl溶液を加えた時に開始した（ t_0 ）と考えられるが、5.0cmの塩水に相当する安定した静水圧および安定した流量が得られた時間（ t_s ）を確認する。（時間 t_s は一般的に約1分間以下である）ヒドロゲル層668を通過する液体の量対時間を重

量分析的に10分間測定する。この時間が経過した後、ピストン／シリンダー機構628を取り外し、ヒドロゲル層668の厚さを測定する。一般的に、ヒドロゲル層の厚さの変化は約10%未満である。

一般的に、流量が一定である必要は無い。この系を通過する増加重量（グラム）を増加時間（秒）で割ることにより、この系を通る、時間に依存する流量 F_s 。

（ t ）を g/sec の単位で決定する。 t_s と10分間の間の時間で得たデータだけを流量計算に使用する。 t_s と10分間の間に得た流量を使用して F_s （ $t=0$ ）の値、つまりヒドロゲル層を通る最初の流量を計算する。 F_s （ $t=0$ ）は、 F_s （ t ）対時間の最小2乗法の結果を $t=0$ に外挿することにより計算される。

非常に高い透過性（例えば $\sim 2 g/sec$ を超える流量）を有する層には、10分間完全に液体を集めるのは実際的ではないことがある。 $\sim 2 g/sec$ を超える流量には、収集時間は流量に応じて短縮することができる。

透過性が極めて低いヒドロゲルを形成する吸収性重合体では、ヒドロゲルによる液体の吸収がヒドロゲル層を通る液体の輸送と競合し、ヒドロゲル層を通し、貯蔵部に液体が流れないか、または、恐らく、PUP貯蔵部からの液体の正味の吸収がある。これらの透過性が極めて低いヒドロゲル層では、Jayco SynUrineの吸収時間を所望により延長する（例えば16時間）。

別の測定で、装置610およびピストン／シリンダー機構628（ F_a ）を通る流量を、ヒドロゲル層が存在しない以外は、上記と同様に測定する。 F_a が、ヒドロゲル層が存在する時の系を通る流量 F_s よりもはるかに大きい場合、SFC装置およびピストン／シリンダー機構の抵抗の補正は必要ない。この限界では、 $F_g = F_s$ であり、 F_g はヒドロゲル層の、系の流量に対する貢献である。しかし、この必要条件が満たされない場合、 F_s および F_a の値から F_g の値を計算するのに、下記の補正を使用する。

$$F_g = (F_a \times F_s) / (F_a - F_s)$$

ヒドロゲル層の塩水流れ誘導性（ K ）は下記の式

$$K = \{F_g (t=0) \times L_o\} / \{x A \times P\}$$

計算されるが、ここで、 F_g （ $t=0$ ）は、流量結果の回帰分析および機構／装

置の流動抵抗による補正から決定される、 g/sec で表す流量であり、 L_0 はヒドロゲル層の cm で表した初期厚さであり、 g/cm^3 で表した NaCl 溶液の密度である。Aは cm^2 で表したヒドロゲル層の面積であり、Pは ダイン/cm^2 で表した静水圧であり、塩水流れ誘導性Kは $\text{cm}^3 \text{ sec/g}$ の単位で表す。

3回の測定の平均を報告する。

3. ボール破裂強度 (BBS) 試験

この試験は、濡れた状態における吸収性材料のボール破裂強度 (BBS) を測定する。吸収性材料のBBSは、この試験方法に規定する手順でJayco合成尿中で膨潤させた吸収性材料ゲル層を破裂させるのに必要な力 (ピーク負荷、グラムで表示) である。吸収性材料のBBSは、Jayco合成尿中で膨潤させた吸収性材料の湿潤一体性の評価に使用される。

(1) 試料調製装置

BBS測定に好適な試料調製装置を図5に示す。この装置は、吸収性材料層260を収容するのに使用される内側シリンダー270、テフロン製平底トレイ240、内側シリンダーカバープレート220、およびステンレスの重り210を含んでなる。内側シリンダー270は透明なLEXANの棒 (または同等品、例えばアクリル樹脂棒) からくり抜いたもので、内径 6.00 cm ($= 28.27 \text{ cm}^2$)、壁厚約 0.5 cm 、および高さ約 1.50 cm を有する。外側シリンダー230は透明なLEXANの棒 (または同等品、例えばアクリル樹脂棒) からくり抜いたもので、内側シリンダーの外径より僅かに大きい内径を有するので、内側シリンダー270は外側シリンダー230の中にちょうど入り、自由にスライドできる。外側シリンダー230の壁厚は約 0.5 cm 、高さは約 1.00 cm である。外側シリンダー230の底部は、取り付ける前に二軸方向に張り詰めた、No. 400メッシュのステンレス鋼スクリーン250に面している。内側シリンダーのカバープレート220は、厚さ 0.8 cm 、重量 500 g を有するガラス板からなる。ステンレスの重り210は重量が 1700 g である。

(2) 破裂試験機

この試験には、破裂試験荷重セルを備えた引張試験機 (Intelevert-II-STD Tens

ile Tester、Thwing-Albert Instrument Co., Pennsylvania製)を使用する。図5に関して、この装置は、二重ねじ計器の上部に備えた固定クロスヘッド310

の上に取り付けた円形の下側試料クランププラテン280、研磨したステンレス鋼製のボール形状プローブ290を備えた力感知荷重セル330、可動クロスヘッド320、および試料260を空気圧により固定する上側クランププラテン300を含んでなる。下側クランププラテン280は固定クロスヘッド310の上に取り付けてある。力感知負荷セル330はプローブ290を備えている。下側クランププラテン280および上側クランププラテン300の両方共、直径115mm、厚さ2.9mm、および直径18.65mmの円形開口部を有する。研磨したステンレス鋼製のボール形状プローブ290は直径が15.84mmである。可動クロスヘッド320は上昇してプローブ290を試料に接触させ、貫通させる。プローブ290が試料260を貫通した時、試験は完了したと考えられ、試験データが表示され、記録される。

(3) 手順

図5に関して、内側シリンダー270を外側シリンダー230の中に挿入する。吸収性材料の1.4gアリコートを入内側シリンダー270に加え、組み立てたシリンダーを穏やかに振る、および／または軽く叩くことにより、底部の400メッシュステンレススクリーン250の上に一様に分散させる。組み立てた、吸収性材料を含むシリンダーをテフロン製平底トレイ240に移し、内側シリンダーカバープレート220を内側シリンダー270の上に置く。Jayco合成尿を42.0ミリリットルをテフロン製平底トレイ240に加える。Jayco合成尿は平底トレイ240からステンレススクリーン250を通過する。加えた尿はすべて吸収性材料260に5分間で吸収される。次いで、ステンレスの重り210を内側シリンダーカバープレート220の上に置く。さらに25分後、ステンレスの重り210および内側シリンダーカバープレート220を除去する。これで、GBD測定用の膨潤した吸収性材料の予め決められた層260が調製された。吸収性材料ゲル層260を含む内側シリンダー270を直ちにBBS試験用の破裂

試験装置に移す。

図6に関して、吸収性材料ゲル層260を含む内側シリンダー270を下側クランププラテン280の上に置き、空気圧により上側クランププラテン300で固定する。破壊感度10.00gおよび試験速度5.00インチ/分で、試験スイッチを押して試験を開始する。可動クロスヘッド320が上昇し、研磨されたステンレス鋼製のボール形状プローブ290が吸収性材料ゲル層260を貫通する。試料の破裂が記録された後、可動クロスヘッド320は出発位置に戻る。BBSはピーク負荷グラムとして表示する。3回の測定の平均を報告する。

4. 圧縮回復(CR)試験

この試験は、Jayco合成尿中で膨潤した吸収性材料の、圧縮からの回復を測定する。圧縮の回復(RC)は、濡れた状態の吸収性材料が、この試験方法に規定する手順で圧縮された時に、その本来の形状に戻る程度である。吸収性材料のRCは、Jayco合成尿中で膨潤した吸収性材料の湿潤一体性を評価するのに使用され、濡れた状態にある吸収性材料の、通常の使用中に様々な強度および方向の引張および捩じり力にさらされた後の、その本来の形状を回復する能力に関連する。RCは濡れた状態にある吸収性材料の緊密性および快適性にも関連する。

(1) 試料調製装置

RC測定に好適な試料調製装置は、BBS試験に使用する装置(図5に示す様な)と類似しているが、後者よりも高さがより高い。RC測定用の装置は、吸収性材料層260を収容するのに使用される内側シリンダー270、テフロン製平底トレー240、内側シリンダーカバープレート220、およびステンレスの重り210を含んでなる。内側シリンダー270は透明なLEXANの棒(または同等品、例えばアクリル樹脂棒)からくり抜いたもので、内径6.00cm(=28.27cm²)、壁厚約0.5cm、および高さ約2.00cmを有する。外側シリンダー230は透明なLEXANの棒(または同等品、例えばアクリル樹脂棒)

からくり抜いたもので、内側シリンダーの外径より僅かに大きい内径を有するので、内側シリンダー270は外側シリンダー230の中にちょうど入り、自由にスライドできる。外側シリンダー230の壁厚は約0.5cm、高さは約1.00

cmである。外側シリンダー230の底部は、取り付ける前に二軸方向に張り詰めた、No. 400メッシュのステンレス鋼スクリーン250に面している。内側シリンダーのカバープレート220は、厚さ8.00cm、重量530gを有するガラス板からなる。ステンレスの重り210は重量が1672gである。

(2) 圧縮試験機

この試験には、小型の圧縮試験機 (KES-G5、Kato Tech Co., Ltd., Kyoto製) を使用する。図7に関して、この装置の機械的部分は、圧縮板310、圧縮板に接続された荷重指示装置350、駆動機構360、および試料台320を含んでなる。荷重指示装置350は、試料が支える総荷重(gf/cm^2)を示すことができる。圧縮板310は、面積 2.00cm^2 、厚さ0.40cmの円板である。駆動機構360は、圧縮板310に一樣で一定に制御された圧縮／回復速度(cm/sec)を与えることができる。

(3) 手順

内側シリンダー270を外側シリンダー230の中に挿入する。吸収性材料の2.8gアリコートの内側シリンダー270に加え、組み立てたシリンダーを穏やかに振る、および／または軽く叩くことにより、底部の400メッシュステンレススクリーン250の上に一樣に分散させる。組み立てた、吸収性材料を含むシリンダーをテフロン製平底トレイ240に移し、内側シリンダーカバープレート220を内側シリンダー270の上に置く。Jayco合成尿を56ミリリットルをテフロン製平底トレイ240に加える。Jayco合成尿は平底トレイ240からステンレススクリーン250を通過する。加えた尿はすべて吸収性材料260に5分間で吸収される。次いで、ステンレスの重り210を内側シリンダーカバープレート220の上に置く。さらに25分後、ステンレスの重り210および内側シリンダーカバープレート220を除去する。これで、GBD測定用の膨潤した吸収性材料の予め決められた層260が調製された。吸収性材料ゲル層260を含む内側シリンダー270を直ちにRC試験用の圧縮試験装置に移す。

吸収性材料ゲル層260を含む内側シリンダー270を直ちに、図7に示す小型の圧縮試験機の試料台320の上に置く。圧縮板310を、試料を圧迫せずに

(0 cm圧縮深度で0 gf/cm²)、吸収性材料ゲル層330の表面上に置く。圧縮深度は0～1.00 cmの範囲内で選択し、圧縮／回復速度は0.01 cm/secに選択し、荷重感度は10 gfに選択する。試験機の開始スイッチを押して試験を開始する。駆動機構360が圧縮板310を駆動し、圧縮深度が1.00 cmに達するまで、吸収性材料ゲル層330を速度0.01 cm/secで圧縮し、次いで、圧縮板310は圧縮と同じ速度で本来の位置に戻る。荷重(gf/cm²)および深度(cm)をXY記録計を使用して記録する。圧縮回復(CR)は、回復仕事(gfcm/cm²)の圧縮仕事(gfcm/cm²)に対する百分率として表示する。図8に示す様に、回復仕事は、回復曲線、AB線および水平軸により取り囲まれた面積(S_r)に相当する。圧縮仕事は、圧縮曲線、AB線および水平軸により取り囲まれた面積に相当し、S_c + S_rの合計面積に等しく、S_cは圧縮曲線および回復曲線により取り囲まれた面積に相当する。したがって、RCは下記の等式から計算される。

$$RC\% = S_r / (S_c + S_r) \times 100$$

3回の測定の平均値を報告する。

5. ゲル容積

ヒドロゲルを形成する吸収性重合体のゲル容積は、過剰のJayco合成尿中で膨潤させる時の、自由膨潤吸収容量として定義される。これは、重合体に対する圧力が比較的低い使用条件下における、重合体の最大吸収容量の尺度を与える。ほとんどのヒドロゲルを形成する吸収性重合体に関して、ゲル容積は、(ここに参考として含める) 米国再発行特許第32,649号 (Brandtら)、1988年4月19日再発行、に記載されている方法で、ただし上記のJayco合成尿を使用して測定される。薬品はすべて試薬級である。合成尿のpHは6.0～6.4である。ゲル容積は乾燥重量を基にして計算する。ゲル容積の計算に使用する乾燥重量は、ヒドロゲルを形成する吸収性重合体を105℃で3時間オープン乾燥して測定する。

6. 抽出可能な成分

カルボン酸系ヒドロゲル形成重合体の抽出可能な重合体の百分率は、(ここに参考として含める) 米国再発行特許第32,649号 (Brandtら)、1988年

4月19日再発行、に記載されている方法で、ただし0.9%食塩水を使用し、上澄み液をWhatman 0.7ミクロンGF/Fガラスマイクロファイバーフィルター（例えばカタログ#1825-125）または同等品を通して濾過し、抽出可能な重合体を乾燥重量に基づいて計算する。米国再発行特許第32,649号では、 V_s は塩基の体積を、 V_a は酸の体積を示すことに注意する。

G. 吸収性材料の実施例

前駆物質粒子の実施例

75モル%を苛性ソーダで中和した、部分的に中和したアクリル酸4000g、N, N'-メチレンビス-アクリルアミド3.7gおよび水6000gからなるモノマー水溶液を製造する。このモノマー水溶液を反応容器に入れ、続いて窒素ガスで掃気し、残留する空気を反応系から除去する。次いで、混合物を攪拌し、約45℃に加熱し、そこに、2, 2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)-ジヒドロクロリド20gを水100gに入れた溶液を重合開始剤として加える。重合は、重合開始剤を加えてから約15分後に開始する。重合の進行と共に、モノマー水溶液は軟らかい含水ゲルを生じる。この反応系の内部温度を80~90℃に数時間維持し、重合を完了させる。膨潤した吸収性ゲル形成重合体が形成さ

れる。高して得られた、膨潤した吸収性ゲル形成重合体を標準#50サイズメタルゲージ上に広げ、150℃の高温空気乾燥させる。乾燥した粒子をハンマー型粉碎機で粉末化し、標準#20篩（850ミクロン）にかけ、標準#20篩を通過する粒子を得る。この結果、乾燥した白色の前駆物質吸収性ゲル形成粒子が得られる。

実施例1

濃度10重量%のポリアリルアミン(PAA-C、Nitto Boseki Co. Ltd. 東京から供給)250g、エタノール1600gからなる溶液を製造する。この溶液を、20リットルの蒸発フラスコ中で、前駆物質粒子の実施例により製造した前駆物質粒子に加える。前駆物質粒子は、標準#20篩（850ミクロン）を通過し、標準#100篩（150ミクロン）上に残る様な粒子径を有する。すべての前駆

物質粒子が上記の溶液で濡れるまで、混合物をへらで十分に混合する。得られた混合物中に含まれる溶剤を、回転蒸発装置(EYELA N-11型、TOKYO RIKAKIKAI CO., LTD. 東京から市販)を使用し、60℃で蒸発させる。得られた物質を100℃で3時間真空乾燥させる。乾燥した吸収性材料をハンマー型粉碎機で粉末化し、標準#20篩(850ミクロン)にかけ、標準#20篩を通過する粒子を得る。この結果、得られた吸収性材料の乾燥した白色粒子(Ex. #1)が得られる。前駆物質粒子と吸収性材料(Ex. #1)の特性の比較で、前駆物質粒子のゲル容積、BBS値およびRC値はそれぞれ40.0 g/g、17 gfおよび9%であるのに対し、吸収性材料(Ex. #1)のゲル容積、BBS値およびRC値はそれぞれ39.2 g/g、160 gfおよび62%である。

実施例 2

この実施例では、市販の吸収性ゲル形成粒子を使用する。Nippon Shokubai Co., Ltd.、大阪、日本国、から供給されたAqualic CA L76LF(ロット#4N22-029)2500グラムを20リットルの回転蒸発装置フラスコに入れる。

L76LFは表面架橋した吸収性ゲル形成粒子である。濃度10重量%のポリアリルアミン(PAA-C、Nitto Boseki Co. Ltd. 東京から供給)250 g、エタノール1600 gからなる溶液をフラスコに加える。すべての前駆物質粒子が上記の溶液で濡れるまで、混合物をへらで十分に混合する。得られた混合物中に含まれる溶剤を、回転蒸発装置(EYELAN-11型、TOKYO RIKAKIKAI CO., LTD. 東京から市販)を使用し、60℃で蒸発させる。得られた物質を100℃で3時間真空乾燥させる。乾燥した吸収性材料をハンマー型粉碎機で粉末化し、標準#20篩(850ミクロン)にかけ、標準#20篩を通過する粒子を得る。この結果、得られた吸収性材料の乾燥した白色粒子(Ex. #2)が得られる。吸収性材料(Ex. #2)のCR曲線を図9に示す。比較のため、L76lfのCR曲線を図10に示す。これらの材料の特性を下記の表1に比較して示す。

表 1

試料	ゲル容積 (g/g)	G B D (g/cm ³)	S F C (10 ⁻⁷ cm ³ sec/g)	B B S (gf)	C R (%)	抽出可能 成分 (%)
L761f	37.5	1.09	4	17	7	12.3
Ex. #2	36.2	0.75	29.8	138	51	8.9

実施例 3

この実施例では、市販の吸収性ゲル形成粒子を使用する。Nippon Shokubai Co. Ltd.、大阪、日本国、から供給されたAqualic CA L76LF（ロット# 4 E 2 8 - 0 1 2）100グラムをKitchen型ミキサーに入れる。濃度10重量%のポリアリルアミン(PAA-C、Nitto Boseki Co. Ltd. 東京から供給)10g、およびエタノール20gからなる溶液を調製する。溶液の一部を、噴霧装置（タイプ24-182-04、Iuchi Seieido Co., Ltd. 大阪から市販）で吸収性ゲル形成粒子

の上に噴霧した後、ミキサーを約4分間運転する。次いで、より多くの溶液を噴霧し、ミキサーをさらに4分間運転する。溶液全部が吸収性ゲル形成粒子の上に噴霧されるまで、噴霧／混合工程を繰り返す。得られた混合物中を100℃で約3時間真空乾燥させる。乾燥した吸収性材料をハンマー型粉碎機で粉末化し、標準#20篩（850ミクロン）にかけ、標準#20篩を通過する粒子を得る。この結果、得られた吸収性材料の乾燥した白色粒子が得られる。得られた吸収性材料(Ex. #3)の特性を表2に示す。

表 2

試料	ゲル容積 (g/g)	G B D (g/cm ³)	S F C (10 ⁻⁷ cm ³ sec/g)	B B S (gf)	C R (%)	抽出可能 成分 (%)
L761f	36.4	1.07	9	21	8	11.1
Ex. #2	35.0	0.78	45	124	55	9.0

【図 1】

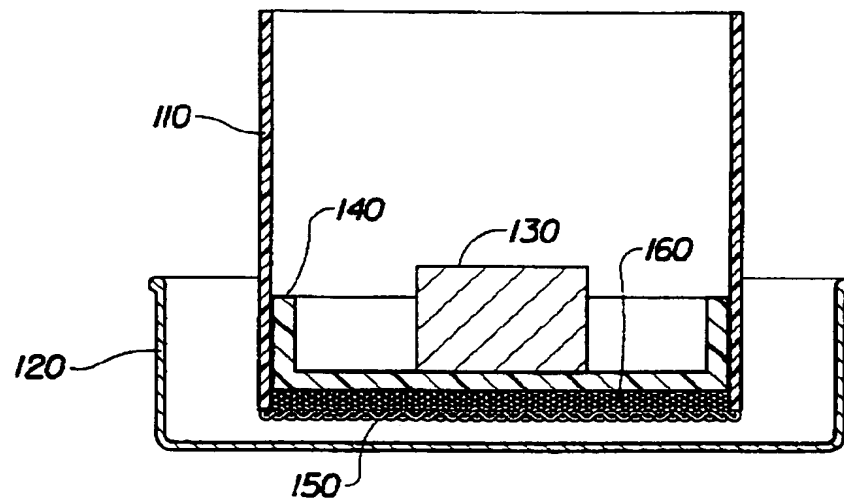
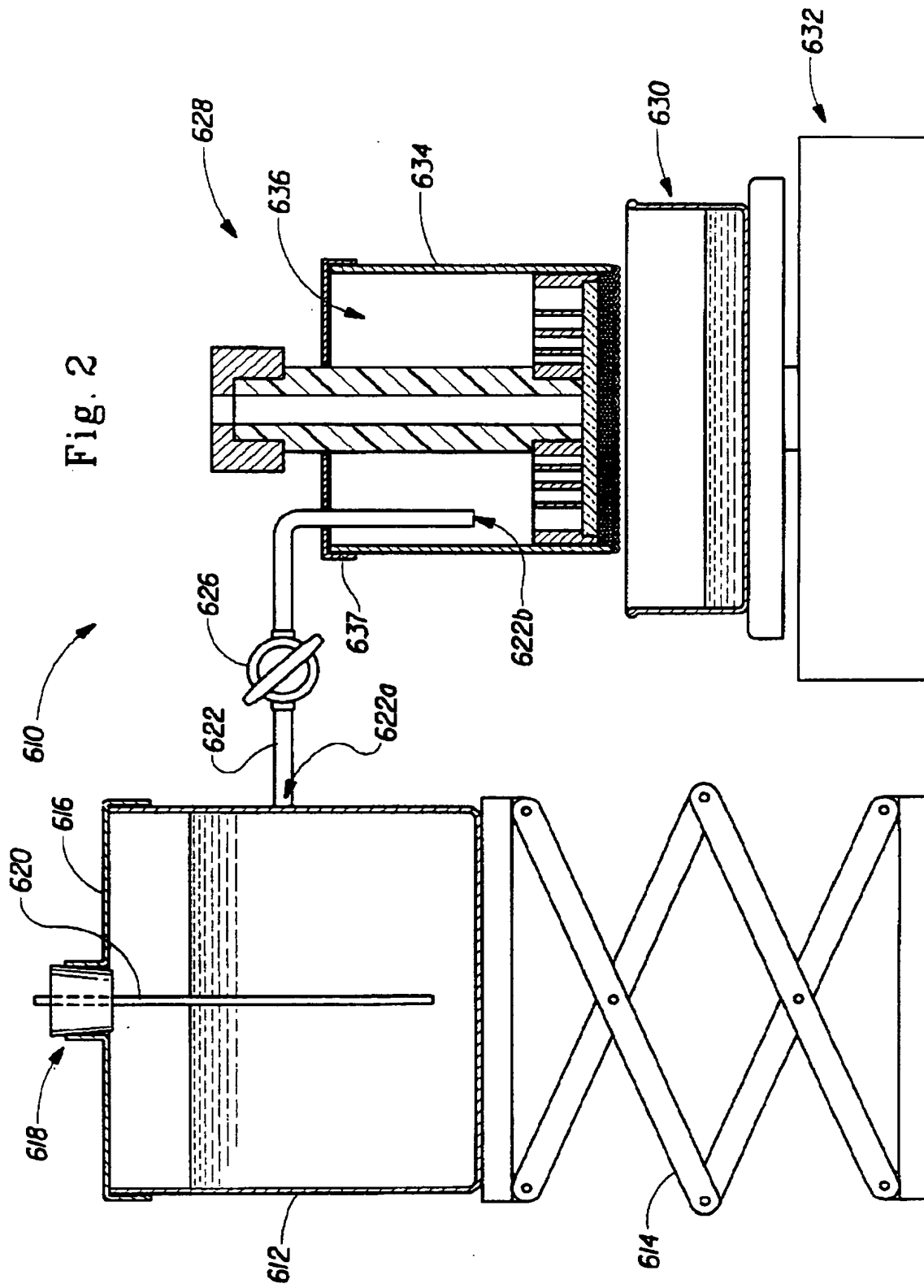


Fig. 1

【图2】



【図 3】

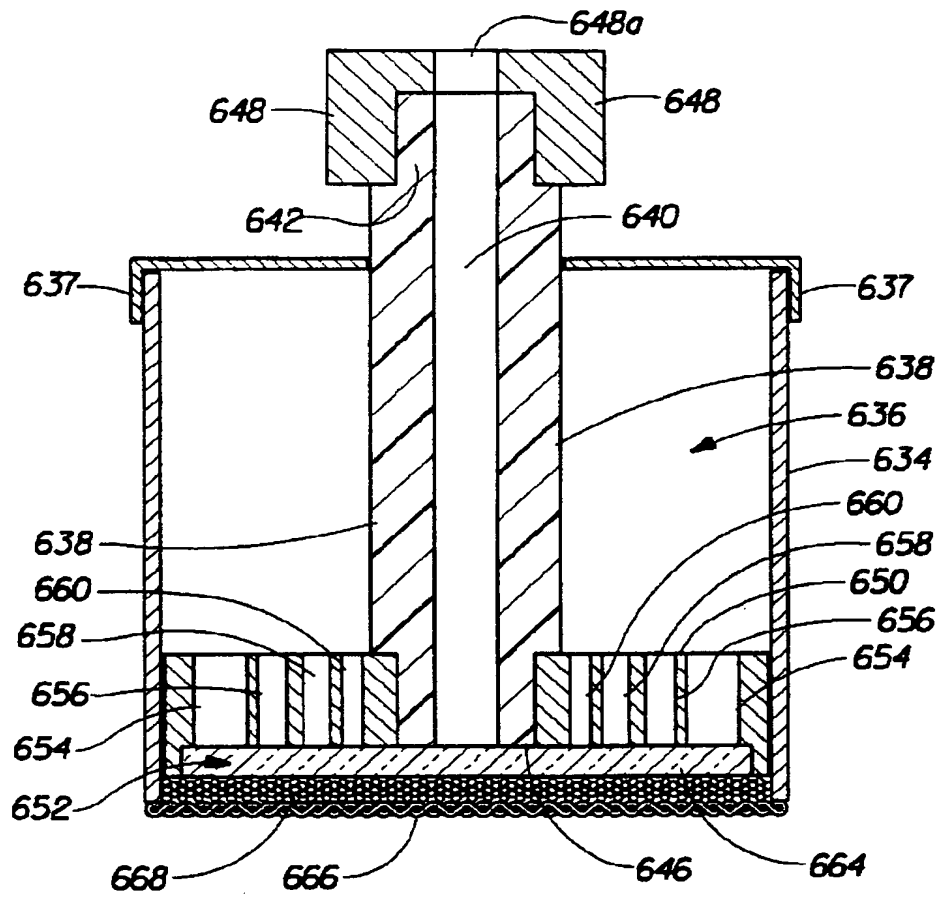


Fig. 3

【図4】

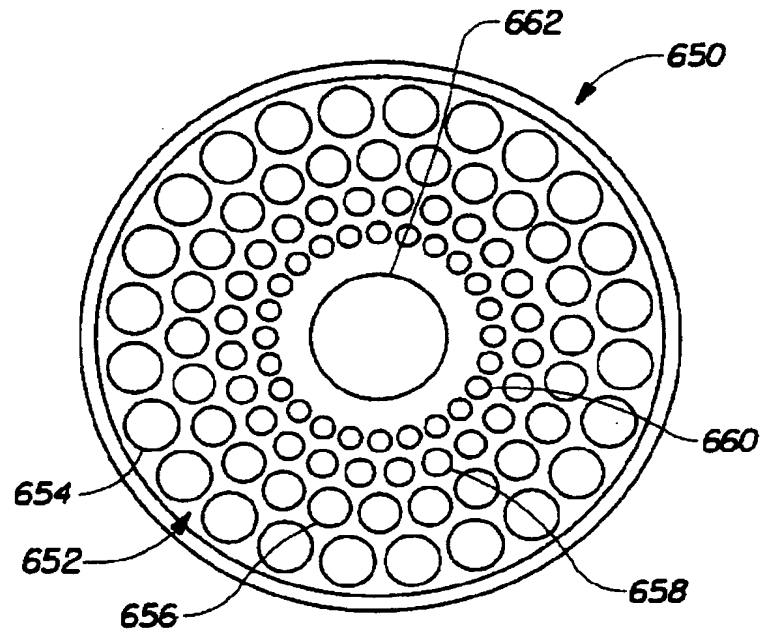


Fig. 4

【図 5】

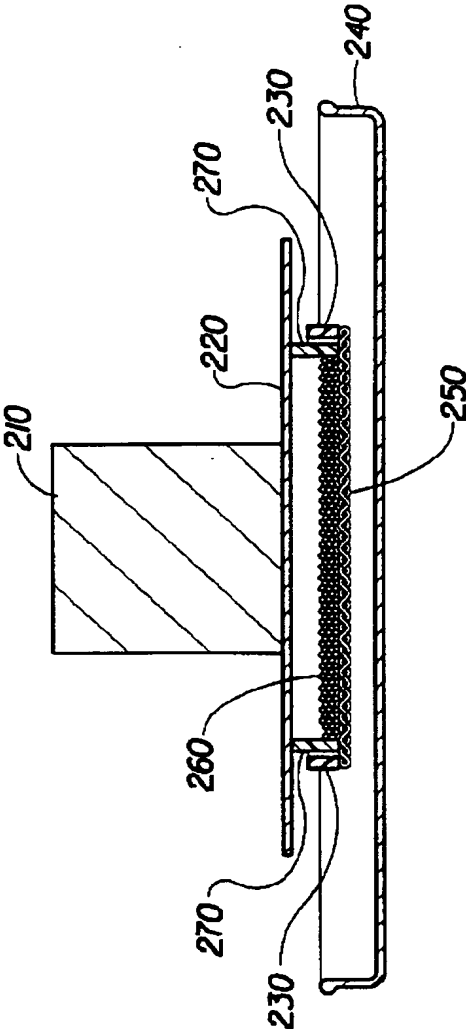
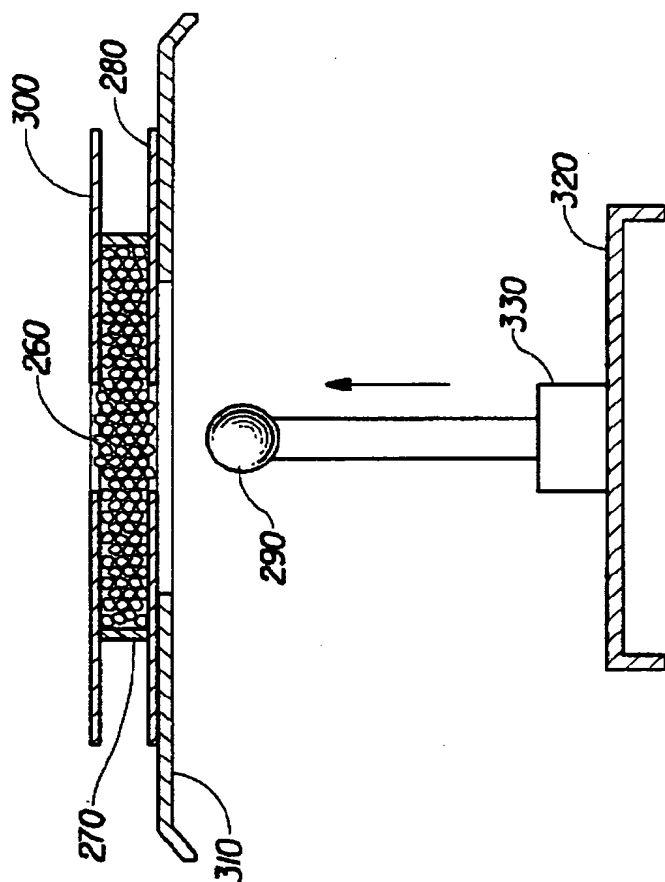
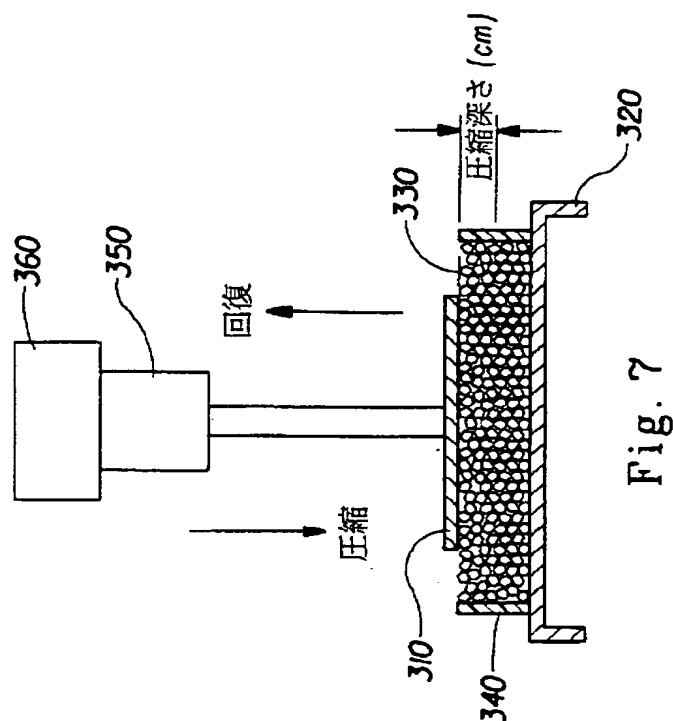


Fig. 5

【図 6】



【図7】



【図8】

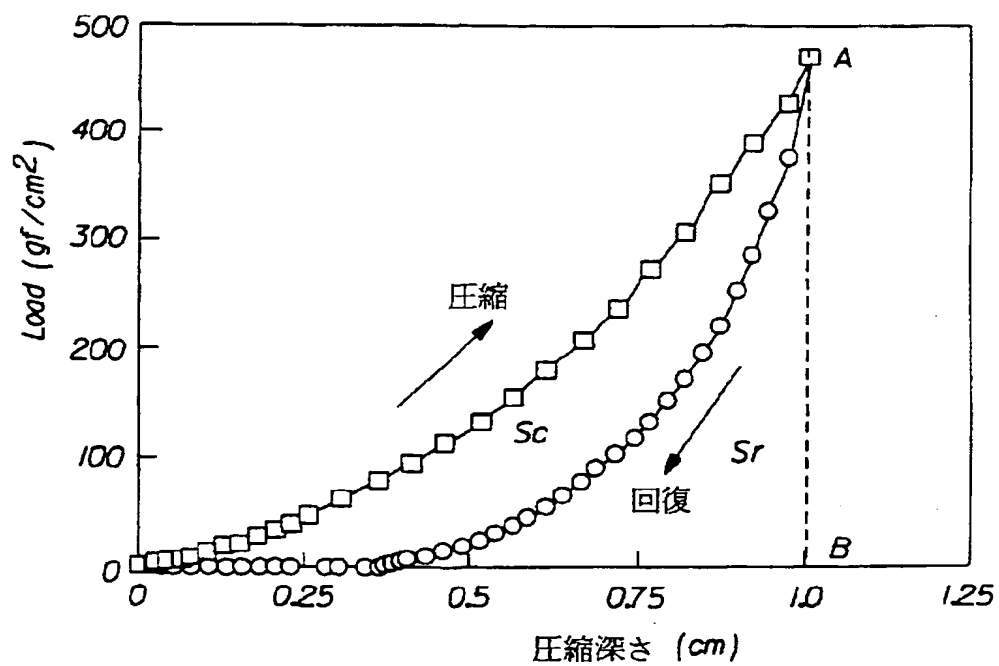


Fig. 8

【図9】

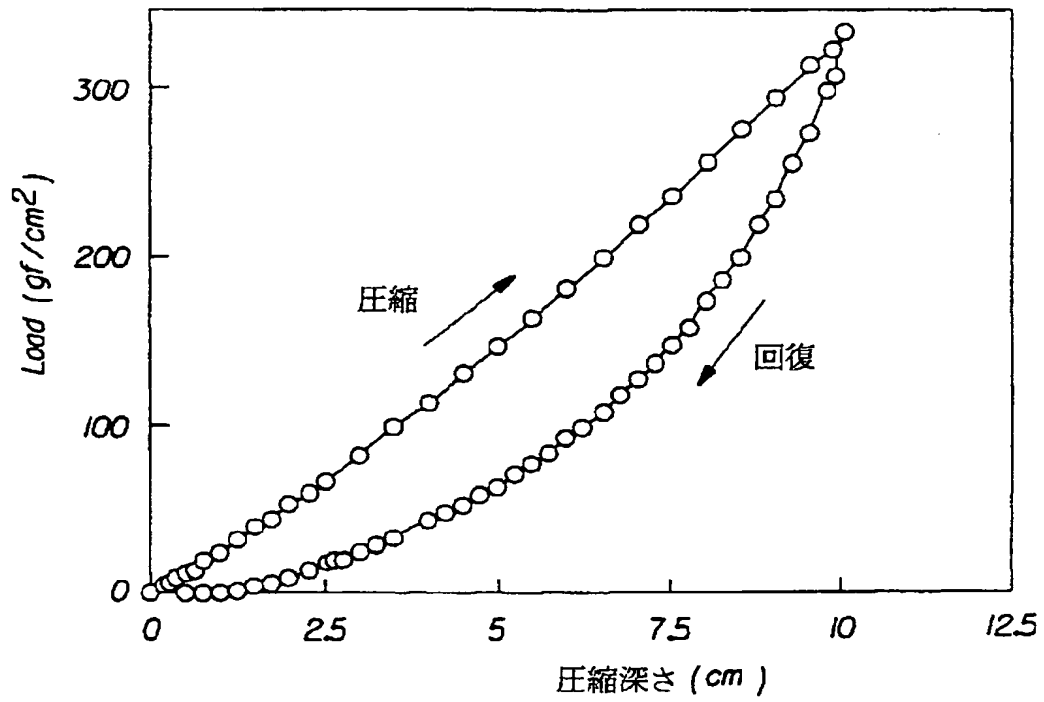


Fig. 9

【図10】

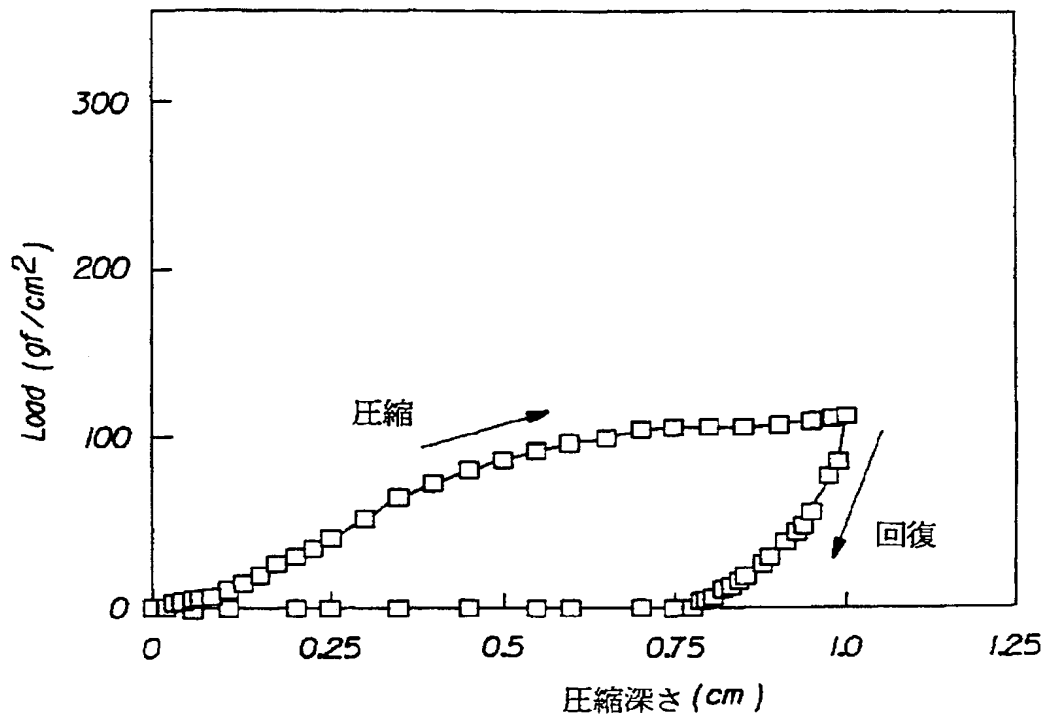


Fig. 10

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 95/01061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A61L15/60 A61L15/42 C08J3/12 //C08L101:14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A61L C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 493 011 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 1 July 1992 see page 4, line 52 - page 5, line 7 see page 5, line 56 - page 6, line 12 see claims; examples ---	1-5,7-11
A	EP,A,0 474 443 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 11 March 1992 see page 3, line 27 - line 56; examples; table 1 see page 4, line 21 - line 41 ---	6
A	WO,A,93 25735 (COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LIM ;AKERS PAUL JOHN (GB); BRUNSKILL WI) 23 December 1993 see page 3, line 5 - line 18; claims 1,4 ---	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 May 1995		Date of mailing of the international search report 09. 06. 95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 cpo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Cousins-Van Steen, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern at Application No
PCT/US 95/01061

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 019 371 (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 26 November 1980 see page 5, line 1 - line 12 ---	1
A	EP,A,0 248 963 (AMERICAN COLLOID CO) 16 December 1987 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 95/01061

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0493011	01-07-92	JP-A- 5031362	09-02-93
		US-A- 5382610	17-01-95
		JP-A- 5096159	20-04-93
EP-A-0474443	11-03-92	JP-A- 4119156	20-04-92
		JP-A- 4119157	20-04-92
		CA-A- 2049861	01-03-92
		US-A- 5195999	23-03-93
WO-A-9325735	23-12-93	CA-A- 2137828	23-12-93
		EP-A- 0644958	29-03-95
EP-A-0019371	26-11-80	AT-T- 6033	15-02-84
		CA-A- 1152483	23-08-83
		JP-A- 55146153	14-11-80
		JP-B- 62047541	08-10-87
EP-A-0248963	16-12-87	US-A- 4755562	05-07-88
		CA-A- 1276370	13-11-90
		DE-A- 3686884	05-11-92
		US-A- 4820773	11-04-89
		US-A- 4824901	25-04-89
		US-A- 4954562	04-09-90
		US-A- 4985518	15-01-91

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 0 8 J 3/12	C E R	7535-3B	A 4 1 B 13/02	D

(31) 優先権主張番号 0 8 / 2 9 8, 8 7 8

(32) 優先日 1994年8月31日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(81) 指定国 E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), O A (B F, B J, C F, C G, C I, C M, G A, G N, M L, M R, N E, S N, T D, T G), A P (K E, M W, S D, S Z), A M, A U, B B, B G, B R, B Y, C A, C N, C Z, F I, H U, J P, K E, K G, K P, K R, K Z, L K, L R, L T, L V, M D, M G, M N, M X, N O, N Z, P L, R O, R U, S I, S K, T J, T T, U A, U Z, V N

(72) 発明者 林 由美子

兵庫県神戸市長田区長田天神町 5 - 6 - 19